

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETICIA DA SILVA MAIOLI

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE
INTERESSE ASTROFÍSICO E AMBIENTAL: COLISÃO ELÁSTICA,
ESPECTRO DE RESSONÂNCIAS E ROTAS DE DISSOCIAÇÃO EM
FASE GASOSA E MICROSSOLVATADA

CURITIBA

2021

LETICIA DA SILVA MAIOLI

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE
INTERESSE ASTROFÍSICO E AMBIENTAL: COLISÃO ELÁSTICA,
ESPECTRO DE RESSONÂNCIAS E ROTAS DE DISSOCIAÇÃO EM
FASE GASOSA E MICROSSOLVATADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M227c Maioli, Leticia da Silva

Espalhamento de elétrons por moléculas de interesse astrofísico e ambiental [recurso eletrônico] : colisão elástica, espectro de ressonâncias e rotas de dissociação em fase gasosa e microssolvatada / Leticia da Silva Maioli. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega.

1. Elétrons. 2. Ressonância. 3. Moléculas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 539.72112

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LETICIA DA SILVA MAIOLI** intitulada: **"Espalhamento de elétrons por moléculas de interesse astrofísico e ambiental: colisão elástica, espectro de ressonâncias e rotas de dissociação em fase gasosa e microssolvatada"**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Abril de 2021.

Assinatura Eletrônica

06/05/2021 11:40:13.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

06/05/2021 15:16:26.0

SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

10/05/2021 07:54:53.0

PAULO MANUEL ASSIS LOUREIRO LIMÃO-VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA)

Assinatura Eletrônica

06/05/2021 19:12:57.0

MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica

06/05/2021 12:39:26.0

GUSTAVO GARCÍA GÓMEZ-TEJEDOR

Avaliador Externo (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS)

*Dedicado aos meus pais, Cristina e Sidiomar, e à
saudosa memória da minha avó, Terezinha.*

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, pela orientação nestes últimos 7 anos, começando na iniciação científica, passando ao mestrado e, enfim, o doutorado. Agradeço por ter aberto as portas e aceitado me orientar, por todos os ensinamentos compartilhados e oportunidades concedidas, conversas e discussões, por sua paciência e compreensão, apoio e inspiração.

Aos colegas do Grupo de Física Atômica e Molecular, especialmente a (agora) Dra. Giseli. Além de dividirmos a mesma sala, agradeço pelo companheirismo, por sempre estender a mão para me ajudar sem nunca reclamar e, claro, pelos momentos de descontração. Obrigada também ao nosso vizinho de sala, Rafael, pelas conversas construtivas ou aleatoriedades. Naturalmente, gostaria de agradecer ainda a Professora Dra. Alessandra, por todo auxílio prontamente disponibilizado à mim, desde o começo na iniciação científica.

Complementando os parágrafos anteriores, devo ressaltar que realizar pesquisa científica e escrever uma tese, especialmente em meio a uma pandemia, foi solitário e trouxe novas dificuldades, sendo necessário que nos adaptássemos ao momento. Portanto, gostaria de deixar claro que foi de grande importância ter orientador e grupo de pesquisa sempre presentes no processo, sobretudo neste último ano de 2020.

Aos meus pais, Cristina e Sidiomar, e ao meu irmão, Gabriel. Obrigada pelas mãos que sempre me apoiaram e me impulsionaram mais longe. Mãos que tentavam não me deixar cair, mas que, quando isto eventualmente ocorreu, imediatamente se esforçaram para me ajudar a levantar e caminhar novamente, sempre adiante. Por ter vocês, eu nunca estive sozinha e as minhas conquistas são suas também.

À doce memória da minha avó, Terezinha, a qual não pôde estar fisicamente presente para ver o resultado final de todos estes anos de estudo. Mas como sempre cuidou tanto de mim em vida, tenho certeza que não está sendo diferente lá do outro lado. Sinto o seu amor e envio o meu a ti, todos os dias.

Ao Rafael, por ser o meu Sol. Obrigada por aquecer meu coração diariamente, por iluminar e tornar a caminhada especialmente agradável e vívida, por acreditar em mim e me manter de pé, física e mentalmente.

Aos meus familiares, pelos bons momentos. Em particular, cito carinhosamente a minha madrinha Elizabete.

Aos membros da banca de pré-defesa, Professora Dra. Alessandra de Souza Barbosa, Professor Dr. Milton Massumi Fujimoto e Dr. Fábris Kossoski.

Aos membros da banca de defesa, os Professores Doutores Paulo Limão-Vieira, Gustavo García, Sergio d'Almeida Sanchez, e Márcio T. do N. Varela.

Ao Dr. Fábris Kossoski, ainda, por toda contribuição acerca do estudo de espalhamento de elétrons com a molécula de cianamida.

Ao Dr. Diego F. Pastega, pela ajuda para gerar as estruturas da cianamida microssolvatada.

Ao suporte computacional disponibilizado pelo Professor Dr. Carlos de Carvalho e também pelo CENAPAD-SP.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro nos últimos 3 anos.

Aos colegas da Pós-graduação em Física.

Ao programa de Pós-graduação em Física da UFPR e ao secretário Leandro.

Aos professores do Departamento de Física da UFPR, que fizeram parte da minha formação.

Finalizo agradecendo à própria Universidade Federal do Paraná, por me trazer até este momento. A universidade pública realiza sonhos e transforma vidas, obrigada!

*“Viver
E não ter a vergonha
De ser feliz
Cantar e cantar e cantar
A beleza de ser
Um eterno aprendiz”
(O que é, O que é? - Gonzaguinha)*

*“No thief, however skillful, can rob one of knowledge, and that is why knowledge is the
best and safest treasure to acquire.”
(L. Frank Baum)*

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas as seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas de interesse astrofísico e ambiental. O principal objetivo é obter o espectro de ressonâncias dos sistemas, buscando-se identificar os estados do ânion que são precursores de canais dissociativos. Na aproximação de núcleos fixos, os cálculos de espalhamento foram efetuados empregando-se o método Schwinger multicanal (SMC) implementado com pseudopotenciais, onde os resultados são exibidos nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Adicionalmente, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados de maneira a contribuir na análise dos estados do ânion, bem como na construção das correspondentes curvas de energia potencial. As seções de choque da molécula de cianamida e o tautômero carbodiimida demonstram a existência de duas ressonâncias de forma π^* , enquanto a cianamida exibe ainda um estado ligado por dipolo e uma ressonância de forma σ_{CN}^* . A perda de átomos de hidrogênio via captura eletrônica dissociativa (DEA) em 2,5 e 3,0 eV foi atribuída aos estados π^* da cianamida, enquanto as ressonâncias da carbodiimida devem contribuir para a fragmentação em 1,5 eV. Sendo assim, a dissociação da carbodiimida por colisões de elétrons indica ser mais eficiente do que no caso da cianamida, uma vez que a raridade do segundo tautômero deve ser compensada por uma alta seção de choque de DEA. Complexos de cianamida microssolvatada também foram estudados, onde observou-se a estabilização/desestabilização das ressonâncias π^* dependendo do papel desempenhado pela água na ligação de hidrogênio. Ainda, uma breve discussão acerca das rotas de dissociação para o sistema microssolvatado é apresentada. Similarmente, cálculos de espalhamento de elétrons por acetonitrila permitiram caracterizar o espectro de ressonâncias enquanto investigou-se possíveis rotas de dissociação associadas a estes estados do ânion. O acoplamento $\pi^*/\sigma_{\text{CH}}^*$ configura-se como responsável pela desidrogenação da acetonitrila em 3,2–3,5 eV. As seções de choque elásticas para outras três moléculas do grupo das nitrilas (cianeto de hidrogênio, acrilonitrila e benzonitrila) também foram calculadas e comparadas com dados experimentais disponíveis. Por fim, as seções de choque para o halotano exibem ressonâncias de forma σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* , e a análise acerca de canais dissociativos revela a relação destes estados com a formação dos íons Br^- e Cl^- via DEA.

Palavras-chave: espalhamento de elétrons, método Schwinger multicanal, captura eletrônica dissociativa, nitrilas.

ABSTRACT

In this work we present the calculated cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by molecules of astrophysical and environmental relevance. The main goal is to obtain the resonance spectra of the systems while seeking to identify the anion states which are precursors of dissociative channels. In the fixed nuclei approximation, the scattering calculations were performed employing the Schwinger multichannel method (SMC) implemented with pseudopotentials, where the results are presented in the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. Additionally, electronic structure calculations were carried out in order to contribute to the analysis of the anion states, as well as to build the corresponding potential energy curves. The cross sections of cyanamide and its tautomer carbodiimide show the existence of two π^* shape resonances, while cyanamide also displays a dipole bound state and a σ_{CN}^* shape resonance. The hydrogen loss via dissociative electron attachment (DEA) at 2.5 and 3.0 eV were assigned to the π^* states of cyanamide, while the carbodiimide resonances should contribute to fragmentation at 1.5 eV. Thus, carbodiimide dissociation by electron collisions should be more efficient than for cyanamide, once the rarity of the second tautomer would be offset by its larger DEA cross section. Complexes of microsolvated cyanamide were also studied, where we observed an energy stabilization/destabilization of the π^* resonances depending on the role played by the water molecule in the hydrogen bonds. In addition, we also present a brief discussion concerning the dissociation pathways of the microsolvated system. Similarly, the electron scattering calculations for acetonitrile lead to the characterization of its resonance spectra and fragmentation pathways. The $\pi^*/\sigma_{\text{CH}}^*$ coupling mechanism would be responsible for the dehydrogenation of acetonitrile at 3.2–3.5 eV. Elastic cross sections for the equilibrium geometry of other three nitrile molecules (hydrogen cyanide, acrylonitrile and benzonitrile) were also computed and compared to available experimental data. Finally, the computed cross sections for haloethane supports two low-lying σ_{CBr}^* and σ_{CCl}^* shape resonances, and the analysis of dissociative channels reveals the relation of these anion states with the Br^- and Cl^- ions formed via DEA.

Keywords: electron scattering, Schwinger multichannel method, dissociative electron attachment, nitriles.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de curvas de energia potencial da molécula neutra (curva preta) e de estados do ânion σ^* (curva azul) e π^* (curva magenta), em função da coordenada reativa. Setas verticais indicam a formação de ressonâncias, onde a dinâmica nuclear passa a ser governada pela respectiva curva do ânion.	22
1.2	Estrutura geométrica das moléculas de (a) cianamida e (b) carbodiimida. .	25
1.3	Estrutura geométrica das moléculas de (a) cianeto de hidrogênio, (b) acetonitrila, (c) acrilonitrila e (d) benzonitrila.	26
1.4	Estrutura geométrica da molécula de halotano.	27
2.1	Representação do processo de colisão entre uma partícula, com momento linear inicial \vec{k}_i , em um alvo molecular com potencial de alcance a . Após a interação, a partícula é espalhada por um ângulo θ , com momento final \vec{k}_f . .	31
2.2	Representação do espalhamento por uma esfera rígida de raio r_0 , onde a partícula incide com parâmetro de impacto b e é espalhada na direção definida pelo ângulo θ	45
2.3	Representação do potencial efetivo V_{efe} (curva azul) que suporta uma ressonância de forma para a energia de incidência equivalente a E_2	47
2.4	Diagrama ilustrativo dos tipos de ressonâncias para o espalhamento de elétrons por moléculas. Estados de N elétrons à esquerda e estados de $N + 1$ elétrons à direita.	48
3.1	Geometria de equilíbrio das moléculas de (a) cianamida e (b) carbodiimida. Figura gerada pelo pacote MacMolPlt [80].	51
3.2	Seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de cianamida decomposta nas representações irredutíveis A' e A'' do grupo pontual C_s . Compara-se os resultados com as seções de choque na aproximação SEP calculadas através do método da matriz-R por Wang <i>et al.</i> [47].	54
3.3	Representação gráfica dos primeiros orbitais virtuais da cianamida e, em conjunto, exibe-se o orbital difuso associado ao DBS.	55

3.4	Seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de carbodiimida decomposta nas representações irredutíveis A e B do grupo pontual C_2	57
3.5	Representação gráfica dos primeiros orbitais virtuais da carbodiimida. . . .	57
3.6	Seção de choque integral na aproximação SEP para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de cianamida e carbodiimida.	58
3.7	Decomposição por simetria da seção de choque elástica obtida para a cianamida em sua geometria de equilíbrio (painel superior esquerdo) e para os estiramentos da ligação C–N em 0,1 Å, 0,2 Å e 0,3 Å.	60
3.8	Curvas de energia potencial para o estado fundamental neutro e estados do ânion da cianamida em função do desvio ΔR_{C-N} na distância da ligação simples C–N. Os pontos em magenta e os quadrados em verde escuro denotam os resultados obtidos através dos cálculos de espalhamento enquanto as curvas segmentadas em verde claro e vermelho representam os estados diabáticos, os quais mantêm o caráter DBS ou σ_{CN}^* ao longo do estiramento da ligação.	62
3.9	Curvas de energia potencial ao longo do estiramento da ligação N–H da cianamida para os estados fundamental neutro e do ânion adiabático. Cálculos realizados em dois níveis, MP2 e CCSD(T), com as demais coordenadas mantidas rígidas ou permitidas relaxar ao longo do estiramento. Gráfico adaptado da Ref. [99].	65
3.10	Comparação esquemática entre a curva experimental de eliminação do hidrogênio produzindo o íon $HNCN^-$ via DEA (preta) e funções Lorentzianas representando as ressonâncias π^* da cianamida (vermelha) e da carbodiimida (magenta).	66
3.11	Estrutura geométrica da configuração representante do (a) Cluster 1 e (b) Cluster 2.	67
3.12	Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SE, para o espalhamento elástico de elétrons pela cianamida em fase gasosa e pelos dois complexos hidratados. As linhas pontilhadas verticais indicam as posições das ressonâncias π_1^* , π_2^* e σ_{CN}^* para o gás de cianamida (em ordem crescente de energia).	69
3.13	Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SEP, para o espalhamento elástico de elétrons pela cianamida em fase gasosa e pelos dois complexos hidratados. As linhas pontilhadas verticais indicam as posições das ressonâncias π_1^* , π_2^* e σ_{CN}^* para o gás de cianamida (em ordem crescente de energia).	70
3.14	Representação gráfica dos LUMOs dos complexos 1 e 2 da cianamida com uma molécula de água.	71

3.15	Representação da densidade de carga da (a) cianamida isolada e do (b) complexo 1 e (c) complexo 2 de água+cianamida. A escala de cores define o vermelho como carga positiva, azul indica carga negativa e verde descreve carga nula.	73
3.16	Diagrama de energia referente ao espectro de ressonâncias para o gás de cianamida e para os complexos 1 e 2, cujos valores representam as estruturas identificadas nas seções de choque.	74
3.17	Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SEP, para o espalhamento elástico de elétrons pelo complexo 1 de cianamida para diferentes distâncias da ligação simples C–N. As setas indicam as assinaturas das ressonâncias π^*	75
4.1	Estrutura geométrica do estado fundamental da acetonitrila.	78
4.2	Decomposição da seção de choque para o espalhamento elástico de elétrons pela acetonitrila, obtidas nas aproximações SE e SEP para as representações irredutíveis do grupo pontual C_s	80
4.3	Representação gráfica do (a) DBS e (b-c) do LUMO π^* duplamente degenerado da acetonitrila. Simetrias denotadas no grupo original da molécula C_{3v}	80
4.4	Seção de choque integral (painel esquerdo) e de transferência de momento (painel direito) para o espalhamento elástico de elétrons por acetonitrila, nas aproximações SEP e SEP+Born. Inclui-se os resultados teóricos reportados anteriormente com o método SMC [90] e com o método da matriz-R [112], e os dados experimentais disponíveis [113].	82
4.5	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por acetonitrila, na aproximação SEP e SEP+Born. Compara-se aos dados experimentais [113] e aos resultados teóricos reportados por Maioli e Bettega [90] com o método SMC a nível SEP+Born e por Fujimoto <i>et al.</i> [112] com o método da matriz-R a nível SEP.	83
4.6	Representação gráfica dos orbitais virtuais (a-c) σ_{CH}^* e (d) σ_{CC}^* da acetonitrila. Simetrias denotadas no grupo original da molécula C_{3v}	85
4.7	Decomposição da seção de choque na simetria A' calculada na aproximação SEP para a geometria de equilíbrio da acetonitrila (0,0) e para cada estiramento ΔR_{C-C} da ligação C–C, onde as setas indicam as posições da ressonância σ^*	86

4.8	Curvas de energia potencial para o estado fundamental neutro e para os estados do ânion da acetonitrila frente ao deslocamento ΔR_{C-C} na distância da ligação C—C. Círculos na cor magenta e quadrados na cor laranja representam os resultados obtidos através das seções de choque calculadas. As curvas segmentadas denotam os estados diabáticos.	87
4.9	Disposição dos 24 centros extras unicamente utilizados nos cálculos para o cianeto de hidrogênio, posicionados nos vértices de quatro hexágonos perpendicularmente dispostos nas extremidades e à meia distância de ligação ao longo do eixo da molécula.	90
4.10	Decomposição da seção de choque elástica do cianeto de hidrogênio nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v}	92
4.11	Representação gráfica do orbital difuso associado ao DBS da molécula de cianeto de hidrogênio, obtido a partir do pseudoestado do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons.	92
4.12	Representação gráfica do LUMO (π^*) do cianeto de hidrogênio, sendo este duplamente degenerado em energia. Simetria referente ao grupo original da molécula $C_{\infty v}$	93
4.13	Seção de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento de elétrons por cianeto de hidrogênio, obtidas na aproximação SEP e SEP+Born. Inclui-se a seção de choque integral elástica calculada por Sanz <i>et al.</i> [124], os dados experimentais reportados por Srivastava <i>et al.</i> [119] e as seções de choque exp-1 medidas pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo, fornecidas em colaboração.	93
4.14	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo cianeto de hidrogênio, apresentadas na aproximação SE, SEP e SEP+Born. Compara-se com os dados experimentais exp-1 e aos reportados por Srivastava <i>et al.</i> [119].	95
4.15	Estrutura geométrica do estado fundamental da acrilonitrila.	96
4.16	Decomposição da seção de choque elástica do cianeto de hidrogênio nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v}	97
4.17	Representação gráfica do (a) DBS e dos LUMOs associados às ressonâncias de forma (b) π_1^* , (c) π_2^* e (d) π_3^* da acrilonitrila.	99
4.18	Representação dos LUMOs π^* do (a) etileno e (b-c) radical ciano.	99
4.19	Seção de choque integral e de transferência de momento para a acrilonitrila na aproximação SEP e SEP+Born. Os dados experimentais para a acrilonitrila e para o etileno [134] são inseridos em conjunto.	100
4.20	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por acrilonitrila na aproximação SE, SEP e SEP+Born. Em conjunto, incluem-se os dados experimentais para a acrilonitrila e para o etileno [134].	101

4.21	Estrutura geométrica do estado fundamental da molécula neutra de benzonitrila, pertencente ao grupo de simetria C_{2v}	103
4.22	Decomposição da seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons pela benzonitrila, nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} . . .	104
4.23	Representação dos orbitais referentes ao (a) DBS, (b) estado ligado π_{lig}^* e (c-f) demais ressonâncias π^*	106
4.24	Representação dos orbitais virtuais π^* do benzeno.	106
4.25	Seção de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela benzonitrila, nas aproximações SEP e SEP+Born, em comparação com as correspondentes seções de choque experimentais, fornecidas pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo. Adicionalmente, a seção de choque elástica [141] e total (TCS) [142] medidas para o benzeno são incluídas.	107
4.26	Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por benzonitrila na aproximação SE, SEP e SEP+Born, sendo comparadas aos correspondentes dados experimentais fornecidos pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo. Adicionalmente, as seções de choque elásticas medidas para o benzeno [141] são incluídas, onde exhibe-se estes dados obtidos a 1,1 e 4,9 eV (benzeno) nos painéis listados por 1 e 5 eV.	109
5.1	Estrutura geométrica de equilíbrio da molécula de halotano. Figura gerada com o programa MacMolPlt [80].	111
5.2	Seção de choque integral (painel superior) e de transferência de momento (painel inferior) para o espalhamento de elétrons por moléculas de halotano, obtidas nas aproximações SE, SEP e com a inclusão da correção de Born para o dipolo molecular SEP+Born.	113
5.3	Representação gráfica dos dois primeiros orbitais virtuais da molécula de halotano, centrados majoritariamente nas ligações (a) C–Br e (b) C–Cl. .	114
5.4	Representação gráfica dos orbitais virtuais σ^* nas ligações (a) C–H e (b-d) C–F do halotano.	114
5.5	Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de halotano, calculadas para energias de até 500 eV com os métodos SMCPP (curvas cheias) e IAM-SCAR+I (curvas segmentadas). . .	115
5.6	Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons por halotano em energias abaixo de 7 eV. Resultado SMCPP calculado na aproximação SEP+Born (curva magenta) e a correspondente DCS elástica+rotacional obtida com o IAM+SCAR+I (curva azul) [149].	116

5.7	Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons por halotano para energias de 10 a 50 eV. Resultado SMCPP na aproximação SEP+Born (curva magenta), incluindo a seção de choque elástica+rotacional obtida com o IAM+SCAR+I (curva azul) e os dados experimentais apresentados as devidas barras de erro (círculo verde) [149].	117
5.8	Curvas de energia potencial para o estado neutro e estados do ânion $\sigma^*(C-X)$ ($X= Br, Cl$) da molécula de halotano em função das coordenadas $C-Br$ (painel superior) e $C-Cl$ (painel inferior). Círculos em magenta e quadrados em turquesa representam os resultados adiabáticos obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons, nos quais os estados têm possibilidade de alterar seu caráter. As curvas segmentadas representam os estados diabáticos. Geometria de equilíbrio em $R_{CBr} = 1,94 \text{ \AA}$ e $R_{CCl} = 1,77 \text{ \AA}$.	120
5.9	Orbitais de menor energia dos pseudoestados ressonantes (σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^*) do halotano para geometrias com diferentes distâncias de ligação R_{CCl} (indicada ao lado). A seta preta superior indica a ordem crescente da energia deste pseudoestados.	121
B.1	Caixa cúbica de simulação com arestas de $31,07 \text{ \AA}$, englobando uma molécula de cianamida (soluto) e mil moléculas de água (solvente).	148
B.2	Distribuição radial de pares entre o centro de massa soluto-solvente, entre os átomos de hidrogênio (soluto) e oxigênio (solvente), e entre nitrogênio (soluto) e hidrogênio (solvente).	149
B.3	Sobreposição das 1356 configurações contendo uma molécula de cianamida em ligação de hidrogênio com uma molécula de água. Átomos compondo a cianamida representados por esferas enquanto a molécula de água é retratada em forma de linha. Cor azul para o nitrogênio, preto para carbono, cinza para hidrogênio e vermelho para oxigênio.	150
B.4	Os três primeiros clusters utilizando $\delta = 1,7 \text{ \AA}$.	151
B.5	Estrutura geométrica da configuração representante do (a) Cluster 1 e (b) Cluster 2, cujas coordenadas foram utilizadas nos cálculos de espalhamento.	151

Lista de Tabelas

3.1	Funções de base gaussianas cartesianas $5s5p3d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio.	51
3.2	Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio.	52
3.3	Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma da cianamida e carbodiimida nas aproximações SE e SEP, comparadas aos valores estimados via relação empírica (VAE) [88] e aos resultados de Wang <i>et al.</i> [47] com o método da matriz-R na aproximação SEP.	58
3.4	Posição e largura (em parênteses) dos estados do ânion da cianamida frente ao estiramento ΔR_{C-N} da ligação simples C–N. Unidades em eV.	61
3.5	Funções de base gaussianas cartesianas do tipo s , p e d para o átomo de oxigênio.	68
3.6	Posição em energia das ressonâncias de forma da cianamida em fase gasosa e para os complexos 1 e 2. Os novos resultados da cianamida isolada obtidos na simetria C_1 são comparados ainda com o cálculo anterior efetuado na simetria C_s . Unidades em eV.	70
4.1	Posição em energia (eV) dos estados do ânion da acetonitrila frente ao estiramento ΔR_{C-C} na ligação C–C.	86
4.2	Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma π^* da acrilonitrila nas aproximações SE e SEP. Adicionalmente, são incluídos os valores estimados via relação empírica (VAE) [88], as medidas experimentais reportadas por Burrow <i>et al.</i> [89] e os resultados teóricos de Ehara <i>et al.</i> [123].	98
4.3	Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma π^* da benzonitrila nas aproximações SE e SEP, enquanto compara-se com as medidas experimentais reportadas por Burrow <i>et al.</i> [89].	105
5.1	Expoentes das funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono, flúor, cloro e bromo.	111

B.1	Coordenadas cartesianas, parâmetros do campo de força e cargas parciais utilizados para os átomos da molécula de cianamida e para a molécula de água durante as simulações de Monte Carlo.	148
B.2	Coordenadas cartesianas dos átomos que compõem a cianamida (soluto) e a água (solvente) para os complexos 1 e 2, sendo estes representantes dos clusters 1 e 2.	152

Sumário

1	Introdução	20
2	Descrição Teórica	30
2.1	Considerações iniciais	30
2.2	O Método Schwinger Multicanal	33
2.3	Seção de Choque	39
2.4	Pseudopotenciais	40
2.5	Aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização	42
2.6	Potencial de dipolo	44
2.7	Ressonâncias	46
3	Cianamida	50
3.1	Procedimentos computacionais	51
3.2	Espectro de ressonâncias	53
3.3	Rotas de dissociação	59
3.4	Microsolvatação	66
4	Nitrilas	77
4.1	Resultados - Acetonitrila	77
4.1.1	Seções de choque e ressonâncias	79
4.1.2	Dissociação	84
4.2	Resultados - Cianeto de hidrogênio, acrilonitrila e benzonitrila	89
4.2.1	Cianeto de hidrogênio	89
4.2.2	Acrilonitrila	96
4.2.3	Benzonitrila	102
5	Halotano	110
5.1	Procedimentos computacionais	110
5.2	Resultados	112
6	Conclusões	122

Referências	127
Apêndices	141
A Descrição do alvo	141
B Seleção das configurações microssolvatadas	147

CAPÍTULO 1

Introdução

A interação de elétrons livres com a matéria é objeto de estudo na comunidade científica há décadas, onde, em particular, busca-se o entendimento dos mecanismos envolvidos nas importantes reações físico-químicas desencadeadas por processos colisionais. Esta demanda não se atém apenas no âmbito do conhecimento acadêmico, mas também exploram-se novos dados para cenários distintos com uma ampla gama de aplicabilidades. Na prática, o espalhamento de elétrons por moléculas relaciona-se a áreas desde a tecnológica, como também na astrofísica e ambiental.

No âmbito industrial, as seções de choque obtidas para colisões elétron-molécula se fazem necessárias como dados de entrada para a modelagem dos denominados plasmas de processamento (ou plasmas frios), os quais são utilizados na fabricação de dispositivos microeletrônicos [1, 2]. Estes plasmas são compostos por gases parcialmente ionizados, onde colisões de elétrons livres com as demais moléculas neutras presentes no meio originam espécies secundárias, tais como íons e radicais. A interação destes subprodutos com uma determinada superfície de interesse é responsável por modificar suas propriedades através de processos de corrosão controlada, deposição de filmes finos, descontaminação do material, entre outros. Contudo, implicações ambientais podem ser desencadeadas a partir da ampla aplicação desta técnica, pois é feito o uso rotineiro de plasmas compostos por fluorcarbonetos. Logo, devido à liberação na atmosfera destas espécies com alta contribuição para o aquecimento global, houve um crescente estímulo na busca por gases alternativos com baixo perigo ambiental, mas eficientes como plasmas de processamento [2, 3].

Passando ao contexto biológico, é de amplo conhecimento a variedade de lesões ao material genético causadas pela interação de radiação ionizante (raios-X, raios- γ , etc.) com tecido biológico. Essa interação produz uma série de espécies secundárias no meio (íons, radicais, etc.), das quais o subproduto mais abundante são elétrons de baixa energia (<20 eV). Foi então que Boudaïffa *et al.* [4] mostraram que estes elétrons secundários têm a capacidade de promover a quebra de simples e dupla fita da cadeia de DNA, o que pode levar ao dano permanente do material genético a longo prazo. O mecanismo envolvido

nesse processo compreende a formação de um íon negativo temporário (ressonância) em algum componente do DNA, tal que este altera a dinâmica vibracional dos núcleos da molécula, causando a subsequente quebra de determinada ligação química [5]. Denomina-se este mecanismo por captura eletrônica dissociativa (DEA, do inglês *dissociative electron attachment*).

Para entender melhor esta situação, vejamos como é dada a caracterização dos estados do ânion em um processo de espalhamento de elétrons por um alvo molecular. Uma ressonância é um íon negativo do sistema elétron-molécula com tempo de vida finito, a qual pode ser compreendida como o aprisionamento temporário do elétron incidente em um orbital molecular desocupado. A classificação desses orbitais de menor energia acarreta no caráter do estado ressonante, sendo tipicamente definido por caráter antiligante π^* ou σ^* . Durante a interação, a presença do elétron extra na região da molécula altera sua dinâmica nuclear de modo a encontrar a configuração mais estável do ânion e, conseqüentemente, há a possibilidade da quebra de ligações da molécula. Contudo, este evento final não é a única alternativa, havendo ainda a chance do elétron extra ser ejetado novamente ao contínuo enquanto o alvo retorna para o estado eletrônico fundamental (mas vibracionalmente excitado). Resumidamente, o processo dissociativo mediado pela captura eletrônica é visto como:



onde A e B encontram-se quimicamente ligados. Destaca-se que as setas em ambas direções de reação representam a competição entre os canais de dissociação e autoionização, sendo este último definido pela preservação da ligação e ejeção do elétron incidente.

Adicionalmente, a análise das curvas de energia potencial do ânion pode ser realizada de modo a compreender o mecanismo de DEA. Portanto, de maneira esquematizada, na Figura 1.1 está ilustrado o estado fundamental da molécula AB neutra juntamente com dois estados ressonantes do ânion $(AB)^-$, o estado não-dissociativo π^* e o estado dissociativo σ^* . Estas curvas são dadas em função de determinada coordenada reativa, a qual, neste caso, corresponde à distância da ligação $A - B$.

Em um primeiro momento, a formação da ressonância se dá com a captura eletrônica induzindo a dinâmica dos núcleos. Inicialmente esta é regida pela curva de energia potencial do neutro (sistema de N elétrons) e passa a ser governada pela curva de potencial do ânion correspondente (sistema de $N + 1$ elétrons), tal como representado pelas setas verticais na Figura 1.1. Descreve-se dois mecanismos de dissociação a partir deste modelo. Na denominada dissociação direta, a formação da ressonância σ^* induz o afastamento dos fragmentos A e B até a região em que o estado do ânion é mais estável que o estado da molécula neutra, provocando a quebra da ligação e produção de

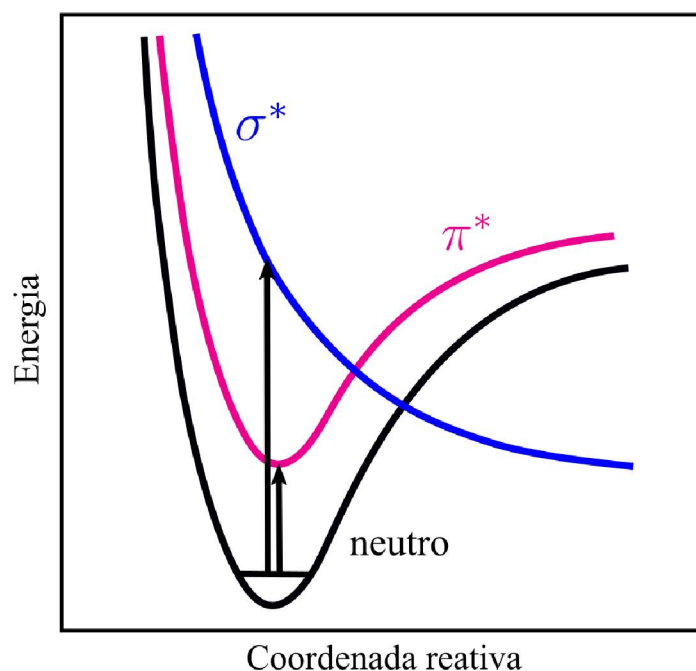


Figura 1.1: Representação esquemática de curvas de energia potencial da molécula neutra (curva preta) e de estados do ânion σ^* (curva azul) e π^* (curva magenta), em função da coordenada reativa. Setas verticais indicam a formação de ressonâncias, onde a dinâmica nuclear passa a ser governada pela respectiva curva do ânion.

$A + B^-$. Este canal compete com a probabilidade do ânion decair via autoionização, onde os núcleos retornam à curva de energia potencial inicial da molécula neutra (em um estado vibracional excitado) enquanto o elétron é ejetado novamente ao contínuo. A probabilidade de cada canal de decaimento está associada ao tempo de vida dos estados, onde para um estado ressonante este tempo é de tipicamente $10^{-10} - 10^{-15}$ s, na região de Franck-Condon, enquanto o tempo típico de vibração é de $10^{-14} - 10^{-15}$ s [6, 7]. De maneira distinta, na dissociação indireta o elétron é capturado em um orbital desocupado situado em determinada região da molécula, enquanto que a ruptura de uma ligação ocorre em outra localidade do sistema molecular. Isto é desencadeado pela formação da ressonância π^* de caráter não-dissociativo que pode estar acoplada a um estado dissociativo σ^* do ânion, o que é evidenciado pelo cruzamento entre ambas as curvas do ânion π^* e σ^* na Figura 1.1. Neste ponto há a possibilidade de transferência da carga extra do elétron do orbital π^* para o orbital σ^* , conduzindo o sistema a decair em um processo dissociativo de maneira indireta.

Em particular, para o DNA este processo ressonante seguido por dissociação ocorre localmente em uma subunidade deste¹, independentemente da estrutura molecular complexa do DNA como um todo [8, 9]. Isto permite o estudo de modo individual de seus constituintes, bem como de moléculas precursoras ou mesmo semelhantes. Portanto,

¹Uma subunidade do DNA é denominada de nucleotídeo e constituída por um grupo fosfato, açúcar e base nitrogenada.

devido à grande importância de se conhecer os mecanismos envolvidos nos danos ao material genético, uma vez que radiação ionizante tem aplicabilidade médica cotidiana, houve um grande impulso na comunidade científica em investigar a interação de elétrons com os constituintes básicos do DNA. Este interesse, aliado ao fato do processo ocorrer localmente, resultou em diversos estudos, experimentais e teóricos, com uma vasta gama de moléculas de relevância biológica, relacionadas de alguma forma ao DNA [10–18].

É importante notar que no ambiente mais realista, no interior das células, a dinâmica molecular deve compreender mecanismos mais complexos, uma vez que o DNA encontra-se rodeado especialmente por moléculas de água (além de outras moléculas e íons). De fato, diferenças entre a interação de elétrons com o DNA em fase gasosa e em fase condensada já foram identificadas anteriormente [5]. Pensando nisto, embora seja de difícil descrição, houve um crescente interesse nos últimos anos em investigar a influência que o meio causa no espalhamento de elétrons por biomoléculas microssolvatadas² em água [19–25]. Dentre os quais destaca-se o estudo de Freitas *et al.* [20] para colisões de elétrons por complexos de ácido fórmico com uma ou duas moléculas de água. Em comparação ao estado do ânion π^* da molécula isolada, os autores mostram que a influência da microssolvatação na ressonância π^* acarreta em sua estabilização ou desestabilização em energia, sendo este comportamento dependente da estrutura do complexo e do papel desempenhado pela água na ligação de hidrogênio com o soluto.

Decorrente disto, a questão que tem surgido nos últimos anos é de como o meio influencia os mecanismos e fragmentos de DEA de sistemas solvatados. Smyth *et al.* [26] calcularam as seções de choque de dissociação para clusters de uracila com cinco moléculas de água, onde mostraram que, quando comparada à seção de choque do gás de uracila, o sistema hidratado exibe maior magnitude na seção de choque enquanto a ressonância decresce em energia e diminui em largura, indicando um aumento no tempo de vida deste estado. Sendo assim, os autores concluíram que a presença de água contribuiria para a dissociação da uracila. Contudo, experimentalmente isto não se verificou. Kočišek *et al.* [27] efetuaram um experimento controlado de DEA para a uracila (U) hidratada. Como resultado, após a colisão foram observados apenas os íons $U \cdot (H_2O)_n^-$ com $n = 1, 2$ e 3 . Nenhum íon $(U-H)^-$ foi detectado para os sistemas hidratados, tal qual é visto no caso do gás de uracila. Portanto, os autores concluem que a presença da água suprime o canal de desidrogenação da uracila hidratada, justificando que a movimentação do átomo de hidrogênio da uracila é seguida por uma rápida transferência de energia para o solvente, acarretando na redistribuição de energia interna e estabilização dos ânions $U \cdot (H_2O)_n^-$. Similarmente, em um estudo teórico, Oliveira *et al.* [21] obtiveram as seções de choque elásticas para complexos de fenol microssolvatados com uma ou duas moléculas de água. A comparação destes resultados com o correspondente do gás de fenol, revela que as ressonâncias π^* desempenham comportamento dependente do caráter

²Microssolvatação diz respeito a uma molécula de soluto interagindo com poucas moléculas de solvente.

doador/aceitador de prótons na ligação de hidrogênio entre soluto e solvente. Aliado à isto, os autores analisaram o formato dos primeiros orbitais virtuais associados à estes estados do ânion e sugerem a possibilidade da presença da água suprimir significativamente o canal de desidrogenação do fenol via DEA, uma vez que os orbitais virtuais dos sistemas hidratados concentram-se no solvente e não no soluto, o que desfavorece o acoplamento $\pi^*/\sigma_{\text{OH}}^*$ responsável pela eliminação do hidrogênio no fenol isolado. Muito embora um comportamento similar também seja visto para clusters de pirimidina hidratada [28], o mesmo não foi observado no caso da 5-bromouracila microssolvatada [29], onde a água não suprimiu o canal dissociativo de formação do íon Br^- . Portanto, não há um consenso de padrão até o momento e se faz necessário mais estudos sobre o tema.

Indo um pouco mais longe, reações desencadeadas por elétrons de baixa energia também são importantes na astrofísica e astroquímica do Universo [30–32]. Tal qual anteriormente, raios cósmicos incidindo sobre a matéria são capazes de produzir elétrons secundários que, por sua vez, podem interagir com os compostos presentes em nuvens moleculares ou poeira congelada em meio interestelar. A compreensão destes processos traz informações acerca da síntese de moléculas complexas e evolução molecular da região.

Neste quesito, uma das classes de moléculas identificadas em grande variedade no meio interestelar são as nitrilas (ou cianetos), sendo estes sistemas polares contendo o grupo ciano $\text{C}\equiv\text{N}$. A grande motivação para se caracterizar estes compostos advém de implicações na astrobiologia, pois são sistemas reconhecidos como precursores dos amino ácidos e, portanto, tidos como moléculas prebióticas envolvidas na origem da vida [33]. Consequentemente, há duas hipóteses acerca desta origem, a possibilidade de que a síntese dessas moléculas ocorreu na atmosfera primitiva do planeta jovem ou estes compostos já existiam em meio interestelar e chegaram à Terra por meio de cometas no período de alto bombardeamento do jovem planeta [34]. Impulsionados pelas motivações discutidas, no presente trabalho buscamos investigar a interação da radiação, especificamente elétrons, com cinco moléculas de nitrilas separadas em dois grupos neste texto.

O primeiro sistema foco de estudo foi a cianamida (NH_2CN , Figura 1.2), identificada como a primeira molécula contendo as ligações NCN em meio interestelar, precisamente em emissões espectrais advindas da nuvem molecular Sagittarius B2 [35]. Recentemente também foi detectada nas proximidades de duas protoestrelas do tipo solar, reconhecidas no meio científico pela variedade química na região [36]. Experimentos de simulação da atmosfera terrestre primitiva mostraram que moléculas de cianamida podem ser produzidas através de irradiação de elétrons em misturas contendo metano, amônia e água, ou através de radiação ultravioleta em solução de cianeto de amônia [37, 38], enquanto Sleiman *et al.* [39] propôs que a reação do radical ciano (CN) com a metilamina (CH_3NH_2) é uma rota eficiente de produção de moléculas de cianamida em meio interestelar. Dessa maneira, esses estudos satisfazem ambas as hipóteses apresentadas anteriormente para a origem de moléculas prebióticas.

Além da cianamida e a título de curiosidade, é interessante salientar a existência de outros cinco isômeros de mesma fórmula química CN_2H_2 , a saber carbodiimida, diazometano, diazirina, isocianamida e nitrilamina. A literatura demonstra que compostos de cianamida possuem contaminação do isômero carbodiimida, na forma HNHCN (Figura 1.2), em baixa quantidade [40, 41]. Essa isomeria por tautomerização é favorecida pela presença de moléculas de água, permitindo que ocorra até mesmo à temperaturas muito baixas (10–140 K), o que coincide com o ambiente de nuvens interestelares compostas por grãos de poeira onde o composto mais abundante é a água [42–44]. Sendo assim, iremos nos ater apenas a estas duas estruturas moleculares, previstas como os sistemas mais estáveis energeticamente.

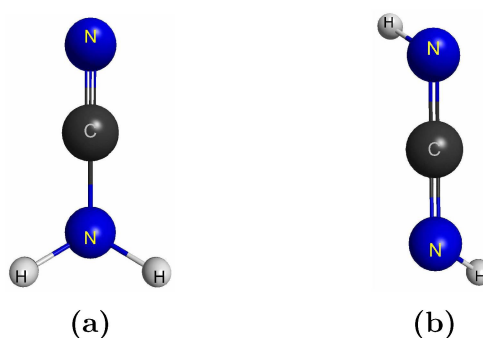


Figura 1.2: Estrutura geométrica das moléculas de (a) cianamida e (b) carbodiimida.

O espalhamento de elétrons por cianamida foi pouco estudado até então. Tanzer *et al.* [45] reportaram resultados de DEA experimentais para a cianamida, detectando uma gama de seis espécies aniônicas formadas, sendo os principais canais de fragmentação aqueles envolvendo a quebra da ligação C–N ou a perda do átomo de hidrogênio. Os autores ainda sugeriram que o tautômero carbodiimida pode ser responsável pelo sinal de desidrogenação em menor energia. Enquanto isso, Ásgeirsson *et al.* [46] investigaram rotas de dissociação através de simulações computacionais, concordando com os dois canais de fragmentação observados no estudo experimental de Tanzer *et al.* Por fim, Wang *et al.* [47] reportou seções de choque elásticas para o espalhamento de elétrons por cianamida, as quais foram obtidas teoricamente com o método da matriz-R. Embora esperávamos distinguir duas ressonâncias de forma com caráter π^* e uma σ^* devido à estrutura molecular da cianamida (como será de fato visto no capítulo 3), os autores deste último estudo identificaram apenas uma ressonância de cada tipo. Adicionalmente, indicaram que a ressonância π^* torna-se um estado ligado quando a ligação simples C–N é esticada, o que os levou a sugerir que esta seria uma rota de dissociação para a formação do íon CN^- .

Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi identificar e caracterizar o espectro de ressonâncias da cianamida. Em sequência buscamos rotas de dissociação da molécula desencadeadas pelos estados do ânion, enquanto se fez um paralelo aos fragmentos gerados

no experimento de DEA por cianamida. Cálculos para o tautômero carbodiimida também foram conduzidos. Ao fim, nossos resultados são relacionados ao estudo experimental DEA reportado por Tanzer *et al.* [45] na região de baixas energias (< 4 eV), mas vão na direção contrária dos resultados de Wang *et al.* [47]. Adicionalmente, a influência da água no espalhamento de elétrons por complexos de cianamida microssolvatada também foi investigada.

Embora muito se fale das nitrilas em meio interestelar, estes sistemas possuem grande importância na riqueza química de atmosferas planetárias. O principal exemplo disto é a densa atmosfera de Titã, o maior satélite natural de Saturno. Neste ambiente, detectou-se a presença de uma vasta gama de moléculas e íons, onde uma das espécies negativas em maior abundância é o íon CN^- . O fato é que grande parte das nitrilas apresentam canais de fragmentação por DEA produzindo esse íon, em maior ou menor quantidade [45, 48, 49]. Dito isto, o modelo teórico de Vuitton *et al.* [50] sugere que a principal rota de produção do íon CN^- na atmosfera de Titã advém do DEA por moléculas de HCN, e também por HC_3N em menor proporção. Entretanto, em um estudo mais recente proposto por Mukundan e Bhardwaj [51], argumenta-se que o íon CN^- é formado na ionosfera de Titã preferencialmente através da interação do íon H^- (originado via DEA por metano) com a molécula de HCN. Embora estes processos ainda não são bem estabelecidos, isto evidencia a importância de se caracterizar os fenômenos envolvidos na interação elétron-moléculas, aqui especificamente o grupo das nitrilas.

Aliando esta motivação às anteriores, o segundo grupo de moléculas estudadas no presente trabalho é exibido na Figura 1.3 e os sistemas são nomeados por: cianeto de hidrogênio (HCN), acetonitrila (CH_3CN), acrilonitrila (CH_2CHCN) e benzonitrila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$). Todas estas moléculas prebióticas foram detectadas em diversas regiões do meio interestelar [52, 53], o que leva à contínua busca pelo entendimento de suas origens e propriedades, nas áreas da astrofísica, astroquímica e astrobiologia.

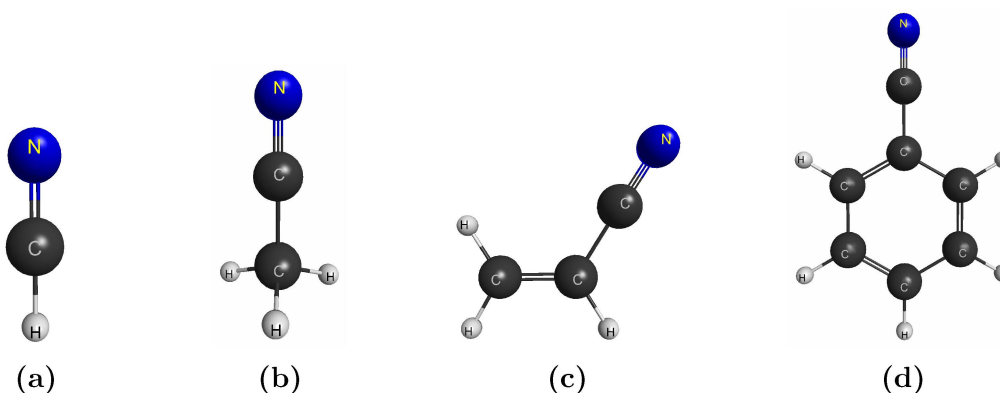


Figura 1.3: Estrutura geométrica das moléculas de (a) cianeto de hidrogênio, (b) acetonitrila, (c) acrilonitrila e (d) benzonitrila.

No caso específico de interações de elétrons de baixa energia com estas nitrilas, uma

pesquisa na literatura revela uma boa lista de trabalhos publicados, principalmente para o HCN. Dados experimentais acerca do espectro de ressonâncias distinguem a presença de um a quatro estados π^* (dependendo do sistema em questão), os quais são frequentemente associados a canais dissociativos observados em estudos de DEA. Portanto, busca-se aqui caracterizar estes estados ressonantes, comparando-os não somente aos dados experimentais mas também aos resultados teóricos à disposição na literatura. O mesmo é válido para as seções de choque elásticas, que serão comparadas às correspondentes disponíveis. Ressalta-se ainda que este é um estudo realizado em colaboração com o professor Dr. Murtadha A. Khakoo, da *California State University, Fullerton* (CSUF). Dessa maneira, as seções de choque elásticas obtidas experimentalmente pelo grupo do professor na Califórnia são apresentadas em conjunto aos nossos resultados teóricos.

Finalmente, o estudo da interação de radiação com componentes presentes na atmosfera terrestre ganhou crescente preocupação ao longo dos anos, uma vez que a atividade humana está aumentando os níveis atmosféricos de uma variedade de compostos químicos gasosos com grande potencial para danificar a camada de ozônio e/ou contribuir para o aquecimento global.

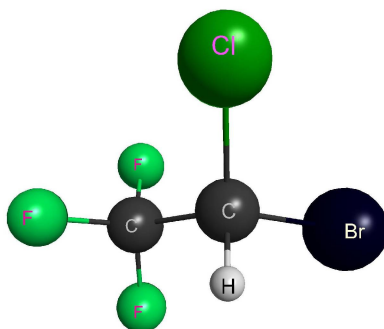


Figura 1.4: Estrutura geométrica da molécula de halotano.

O halotano (CF_3CHBrCl , Figura 1.4) é um destes sistemas com parcela de contribuição nas implicações ambientais discutidas. Esta molécula faz parte do grupo dos anestésicos inaláveis utilizados clinicamente que são poli-halogenados em sua composição. Sabe-se que apenas 25% do halotano inalado é metabolizado pelo corpo do paciente, enquanto os 75% restantes são exalados inalterados no meio [54]. Isto faz com que estas moléculas alcancem a atmosfera terrestre através de sistemas de ventilação e limpeza inapropriados em unidades clínicas. Chegando na estratosfera, o halotano é mais destrutivo à camada de ozônio do que os anestésicos mais recentes do mercado, tal como o sevoflurano ou desflurano. Isto pois compostos contendo átomos de cloro e bromo são extremamente eficientes na degradação das moléculas de ozônio. Principalmente através da fotólise, radicais de cloro e bromo são liberados na estratosfera, onde especialmente os átomos de bromo são 50 vezes mais eficientes no dano ao ozônio do que os radicais de cloro [55].

Dessa maneira, é de grande valia investigar as propriedades físico-químicas deste anestésico, de modo a promover novas aplicações ambientalmente mais seguras bem como rever sua utilidade clínica. Portanto, buscamos investigar a interação de elétrons de baixa energia com este sistema, analisando seu espectro de ressonâncias enquanto possíveis rotas de dissociação também são analisadas. Destaca-se que este estudo faz parte de uma colaboração internacional com o grupo experimental do professor Dr. Paulo Limão-Vieira, da Universidade Nova de Lisboa em Portugal, e com o grupo teórico/experimental do professor Dr. Gustavo García, do *Instituto de Física Fundamental do Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) na Espanha. Dito isto, dois artigos publicados resultaram deste trabalho colaborativo e uma pesquisa na literatura revela nenhum estudo anterior a estes para o espalhamento de elétrons por moléculas de halotano, de forma que não há dados disponíveis para comparação.

Organização do texto

As seções de choque exibidas no decorrer deste trabalho foram obtidas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelo conjunto de moléculas citado, utilizando-se o método Schwinger multicanal (SMC, do inglês *Schwinger multichannel method*) [56, 57] implementado com pseudopotenciais (SMCPP) [58] de Bachelet, Hamann e Schlüter [59]. Considerou-se os cálculos em dois níveis de aproximação, a saber, estático-troca e estático-troca mais polarização. Na primeira não é levado em conta as deformações da nuvem eletrônica da molécula alvo induzidas pelo elétron incidente, mas estes efeitos são englobados na segunda aproximação, sendo esta efetivamente mais relevante na faixa de baixas energias. Se necessário, e de acordo com o objetivo individual do sistema estudado, as correções devido ao potencial de longo alcance produzido pelo momento de dipolo da molécula são incluídas através do procedimento de nome *Born-closure* [60]. Cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados e são exibidos com o intuito de colaborar na caracterização dos estados do ânion, além de fornecerem informação adicional importante na argumentação proposta para a compreensão dos processos ressonantes e dissociativos.

A estrutura do texto está organizada da seguinte maneira. No Capítulo 2 é realizada a descrição teórica pertinente ao problema de espalhamento, contemplando o método empregado e fenômenos ressonantes. O Capítulo 3 exibe os resultados para a cianamida e carbodiimida, onde são analisados o espectro de ressonâncias, rotas de dissociação e microssolvatação. Os resultados das demais nitrilas são apresentados em conjunto no Capítulo 4. Enquanto o Capítulo 5 dispõe dos resultados para o halotano, englobando o espectro de ressonâncias e curvas de energia potencial para avaliar possíveis rotas de dissociação. Finalmente, no Capítulo 6 resumimos nossas descobertas e afirmações em uma conclusão geral do trabalho. A descrição do alvo realizada a nível

Hartree-Fock é apresentada no apêndice A, enquanto o apêndice B conta com os detalhes acerca da seleção das estruturas dos complexos de cianamida com uma molécula de água.

CAPÍTULO 2

Descrição Teórica

Este capítulo tem por propósito apresentar a fundamentação teórica utilizada para tratar do problema de espalhamento de elétrons por um alvo molecular. Este, por sua vez, deve ter sua estrutura eletrônica descrita como passo inicial de estudo. Para tal foi empregado o método de Hartree-Fock¹ [61] bem como considerou-se a aproximação de Born-Oppenheimer, onde desacopla-se o movimento dos núcleos (vibração e rotação) da dinâmica eletrônica (colisão e excitação eletrônica). Esta última é justificada devido a massa do núcleo ser ordens de grandeza maior que a massa dos elétrons, o que acarreta em uma velocidade de movimento relativamente menor (e tempo característico maior) [7]. Detalhes teóricos acerca da descrição do alvo encontram-se no apêndice A desta tese.

Na primeira seção deste capítulo é apresentado o detalhamento geral do processo de espalhamento elétron-molécula, seguido pelo princípio variacional de Schwinger estendido ao método Schwinger multicanal (SMC) implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Discorre-se ainda sobre alguns aspectos práticos dos cálculos, tais como as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, a obtenção das seções de choque e o procedimento *Born-closure*.

2.1 Considerações iniciais

O processo de espalhamento é definido por um feixe de partículas, com energia bem definida, incidindo sobre um alvo molecular. A interação entre ambos torna por espalhar as partículas em determinada direção, que são coletadas e contabilizadas dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ por um detector localizado em uma região suficientemente afastada do potencial interagente do alvo. Este processo de colisão é ilustrado na Figura 2.1.

¹Como as moléculas estudadas são sistemas de camada fechada, veja que foi utilizado o método Hartree-Fock restrito (RHF).

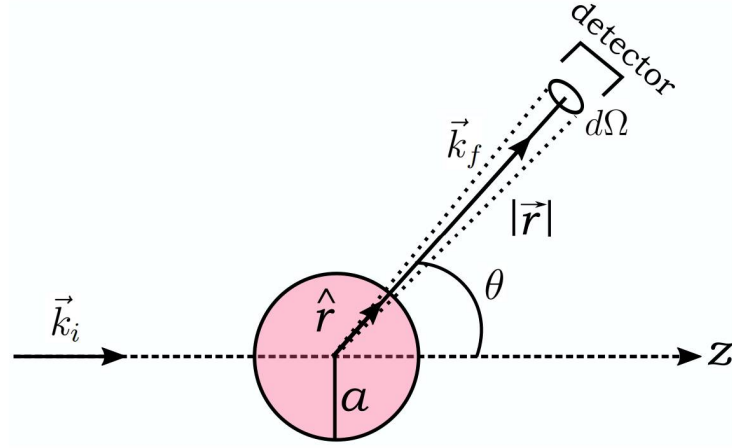


Figura 2.1: Representação do processo de colisão entre uma partícula, com momento linear inicial \vec{k}_i , em um alvo molecular com potencial de alcance a . Após a interação, a partícula é espalhada por um ângulo θ , com momento final \vec{k}_f .

Há a possibilidade de diferentes desdobramentos para o estado final do sistema, sendo cada um denominado como canal. No espalhamento elástico, a partícula não transfere energia para os graus de liberdade internos da molécula. Neste caso, considera-se que a partícula é espalhada sem alterar sua energia inicial ($|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$) e a molécula alvo permanece em seu estado inicial durante todo o processo de colisão. Em contrapartida, se os estados eletrônico, vibracional ou rotacional do alvo são modificados durante a colisão, então o espalhamento é dito inelástico. Ainda são possíveis processos que alteram a estrutura da molécula, tal qual sua ionização ou dissociação.

É importante destacar que cada canal de espalhamento tem sua ocorrência regida pela lei de conservação de energia total do sistema, dada por:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.1)$$

onde $E_{i(f)}$ é a energia inicial (final) da molécula, $\vec{k}_{i(f)}$ é o momento linear inicial (final) da partícula incidente e E é a energia total da colisão. Um canal é dito aberto (ou energeticamente acessível) se a equação acima é satisfeita, enquanto que a violação desta resulta em um canal fechado e sem possibilidades de ocorrência.

No que tange o presente trabalho, o objeto de interesse é tratar o espalhamento elástico de elétrons por um alvo molecular. Considerando um sistema de N elétrons e M núcleos da molécula mais um elétron incidente, então o Hamiltoniano de espalhamento, independente do tempo e em unidades atômicas², é escrito como:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, \quad (2.2)$$

²O conjunto de unidades atômicas (u. a.) considera $\hbar = m_e = e = 1$, sendo \hbar a constante de Planck dividida pelo fator 2π , m_e a massa do elétron e e sua carga elementar.

onde V é o potencial de interação elétron-molécula e H_0 é o Hamiltoniano do sistema não perturbado, dado pelo Hamiltoniano eletrônico da molécula alvo H_N adicionado ao operador energia cinética associado ao elétron incidente T_{N+1} . As expressões correspondentes são indicadas abaixo (em u. a.):

$$H_N = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.3)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|}, \quad (2.4)$$

e

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2, \quad (2.5)$$

nas quais Z_A é o número atômico referente ao núcleo A e o conjunto $\{\vec{r}_i, \vec{r}_A, \vec{r}_{N+1}\}$ corresponde às coordenadas eletrônicas, nucleares e do elétron incidente, respectivamente.

O Hamiltoniano eletrônico da molécula, na aproximação de Born-Oppenheimer, tem o primeiro termo $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ representando o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, enquanto o segundo termo $-Z_A|\vec{r}_i - \vec{r}_A|^{-1}$ representa o operador de energia potencial (atrativo) de interação elétron-núcleo e o terceiro termo $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$ é o operador de energia potencial (repulsivo) da interação elétron-elétron. A obtenção dos autoestados associados a este Hamiltoniano é feita através do método de Hartree-Fock, fornecendo a função de onda eletrônica do estado fundamental da molécula alvo, $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

No caso da Equação (2.4) para o potencial de interação V , o primeiro (segundo) termo está associado ao operador de energia potencial repulsivo (atrativo) entre o elétron incidente e o i -ésimo elétron (A -ésimo núcleo) do alvo.

Busca-se a função de onda estacionária do espalhamento $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$, a qual deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = 0, \quad (2.6)$$

onde $\hat{H} = E - H_{N+1}$ e E é a energia total da colisão (equação (2.1)). Além disso, as autofunções $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$ devem satisfazer a seguinte condição de contorno na região assintótica $r_{N+1} \rightarrow \infty$ (fora do alcance do potencial) [62]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + \sum_f^{\text{abertos}} f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}}, \quad (2.7)$$

em que i e f indicam o estado inicial e final do sistema, respectivamente, e o somatório é realizado sobre os canais energeticamente acessíveis (equação (2.1)). O primeiro termo da equação acima envolve as autofunções $S_{\vec{k}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$ do Hamiltoniano não perturbado

H_0 (quando $V = 0$):

$$H_0 S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \left(E_i + \frac{k_i^2}{2} \right) S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}), \quad (2.8)$$

sendo composta pelo produto de um determinado estado da molécula alvo $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$ por uma onda plana associada ao elétron incidente $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$, ou seja:

$$S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}. \quad (2.9)$$

No caso do segundo termo da equação (2.7), este contém toda a informação relacionada ao processo de espalhamento e é constituído pela superposição de ondas esféricas divergindo do alvo, as quais são moduladas pela denominada amplitude de espalhamento $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$. Esta quantidade está diretamente relacionada à seção de choque diferencial por [62]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k_f, k_i) = \frac{k_f}{k_i} |f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2. \quad (2.10)$$

A solução geral da equação não homogênea (2.6) será dada em termos da autofunção $S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$ (solução da equação homogênea (2.8)) somada a uma solução particular do problema, a qual pode ser obtida através do método da função de Green. Esta recebe o nome de equação de Lippmann-Schwinger e, na notação de bra-ket de Dirac, é dada como:

$$| \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.11)$$

onde o super índice (\pm) está associado à forma da função de onda de espalhamento na região assintótica, tal que $(+)$ corresponde a uma onda plana incidente de momento \vec{k}_i somada com uma onda esférica divergente na região do alvo, enquanto $(-)$ equivale a uma onda plana espalhada de momento \vec{k}_f somada a uma onda esférica convergente na região do alvo. Formalmente, ambas são soluções do problema matematicamente válidas, porém apenas o índice $(+)$ constitui uma solução física.

Quanto ao operador de Green na equação (2.11), este está associado ao Hamiltoniano H_0 e é escrito como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (2.12)$$

2.2 O Método Schwinger Multicanal

O método Schwinger multicanal (SMC) [56–58] é uma extensão do princípio variacional de Schwinger, desenvolvido para o estudo de colisões de elétrons (ou pósitrons) de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária. Dessa maneira, partindo-se da equação de Lippmann-Schwinger (equação (2.11)) e multiplicando-a pelo potencial de interação V ,

esta pode ser reescrita na forma:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_i,f}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i,f}\rangle, \quad (2.13)$$

sendo o operador $A^{(\pm)}$ definido por:

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (2.14)$$

Considerando-se que a equação (2.11) satisfaz a condição assintótica, duas expressões são obtidas para a amplitude de espalhamento [62] dependendo das condições de contorno (+) e (-), sendo escritas como:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.15)$$

e

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.16)$$

Adicionalmente, uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento é obtida pela substituição da equação (2.13) na equação (2.16), ocasionando em:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.17)$$

Da combinação destas três expressões, obtém-se um funcional para a amplitude de espalhamento:

$$[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (2.18)$$

o qual é denominado como a forma bilinear do princípio variacional de Schwinger. Veja que se as funções $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ forem exatas, a amplitude de espalhamento também o será.

Este funcional deve ser estacionário ($\delta[f] = 0$) frente a variações arbitrárias da função de onda. Para que isto seja respeitado, consideramos variações de primeira ordem em torno do ket $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e do bra $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$, de modo que recaímos na seguinte equação:

$$\delta[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{2\pi} \langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left[V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] - \frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right] | \delta \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = 0. \quad (2.19)$$

Logo, a condição para que o primeiro termo da equação (2.19) se anule equivale à própria equação de Lippmann-Schwinger (equação (2.13)), enquanto para o segundo termo exige-se que:

$$\langle S_{\vec{k}_f} | V = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}. \quad (2.20)$$

Portanto, pelas equações (2.13) e (2.20), é evidente que a amplitude de espalhamento será estacionária perante a seguinte condição:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (2.21)$$

Contudo, para que esta seja satisfeita o lado direito da equação (2.11) precisa necessariamente ser antissimétrico, uma vez que esta é uma característica da função de onda de espalhamento ($|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$). De modo a atender isto, já foi mostrado que além dos estados discretos do alvo, se faz necessária também a inclusão de estados do contínuo do alvo na função de Green ($G_0^{(\pm)}$) [63]. Dessa forma, a equação (2.12) agora deve ser reescrita no espaço de autoestados³ de $H_0 = H_N + T_{N+1}$:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.22)$$

onde o símbolo \sum_n denota a soma sobre todos os estados discretos do alvo e a integração sobre todos os estados do contínuo. Portanto, substituindo-se a equação (2.1) para a energia, a função de Green toma a seguinte forma:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.23)$$

No que se segue, é possível expandir a função de onda em um conjunto de funções de base conhecidas $\{\chi_m\}$:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (2.24)$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle \chi_n |, \quad (2.25)$$

em que os coeficientes da expansão, $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$, são parâmetros variacionais. Substituindo as equações (2.24) e (2.25) na equação (2.18), e impondo que o funcional da amplitude de espalhamento seja estacionário frente a variações em primeira ordem dos coeficientes, temos:

$$\frac{\partial [f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle - \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle \chi_n | A^{(+)} | \chi_m \rangle \right] = 0 \quad (2.26)$$

e

$$\frac{\partial [f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) \langle \chi_n | A^{(+)} | \chi_m \rangle \right] = 0, \quad (2.27)$$

³Utilizando-se das relações: $\mathbb{1}_{H_0} = \sum_n \int d^3k |\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|$ e $H_0 |\Phi_n \vec{k}\rangle = (E_n + \frac{k_n^2}{2}) |\Phi_n \vec{k}\rangle$.

A partir disto, manipulando os termos em colchetes na equação [64], são obtidas as seguintes expressões para os coeficientes:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.28)$$

e

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m (d^{-1})_{mn} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle, \quad (2.29)$$

onde o elemento de matriz d_{mn} é definido por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.30)$$

Portanto, a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_m \sum_n \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.31)$$

É importante notar que as funções de base $\{\chi_m\}$ sempre surgem multiplicadas pelo potencial V , de modo que estas não precisam obedecer as condições de contorno quando $V \rightarrow 0$. Outra vantagem é que o comportamento assintótico está contido na própria função de Green $G_0^{(+)}$. Dessa maneira, a função de onda necessita ser bem descrita apenas na região de alcance do potencial, permitindo o uso de funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base $\{\chi_m\}$.

Entretanto, veja que para garantir a antissimetrização da função de onda de espalhamento, os autoestados do contínuo do alvo foram incluídos na função de Green (equação (2.23)), o que representa a inclusão de canais de ionização. Logo, isto acarretaria em um potencial de longo alcance (Coulombiano) da molécula ionizada, o qual não seria descrito adequadamente devido a condição assintótica considerada. Todavia, para o limite do espalhamento a baixas energias de incidência, torna-se viável negligenciar o canal de ionização frente a outros canais energeticamente acessíveis. Portanto, o problema é contornado retirando-se os canais do contínuo do operador de Green através de um operador de projeção P , o qual projeta sobre os canais abertos do alvo durante a colisão⁴:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (2.33)$$

A equação de Lippmann-Schwinger (2.11) projetada no espaço definido por P é

⁴Ressalta-se que apenas o canal elástico é considerado acessível no presente estudo, de modo que:

$$P = |\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (2.32)$$

escrita na forma:

$$P | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = | S_{\vec{k}_i} \rangle + G_P^{(+)} V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.34)$$

de modo que $G_P^{(+)}$ representa o operador de Green projetado sobre os canais abertos do alvo:

$$G_P^{(+)} = P G_0^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}. \quad (2.35)$$

Finalmente, multiplicando a equação (2.34) pelo potencial V , temos:

$$V | S_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.36)$$

onde o operador $A^{(+)}$ agora é definido como:

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V. \quad (2.37)$$

Contudo, a forma do operador $A^{(+)}$ não satisfaz mais a condição de estabilidade variacional da amplitude de espalhamento, dada pela equação (2.21), pois em geral o operador VP não é hermitiano e implica em $A^{(+)\dagger} \neq A^{(-)}$. Com isto, deve-se recuperar a informação física referente aos canais fechados, a qual foi desprezada ao empregar o operador P . Para tal, separa-se a função de onda em duas componentes:

$$| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = aP | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + (1 - aP) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.38)$$

sendo a um parâmetro a ser definido. Note que o primeiro termo da equação (2.38) representa a projeção sobre os canais abertos enquanto no segundo termo os canais fechados são recuperados. Além disso, a função de onda deve ser solução da equação de Schrödinger para o espalhamento:

$$\hat{H} \left[aP | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + (1 - aP) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0. \quad (2.39)$$

Partindo-se da substituição da equação (2.34) na equação (2.39):

$$\hat{H} \left[a | S_{\vec{k}_i} \rangle + aG_P^{(+)}V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + (1 - aP) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0, \quad (2.40)$$

e, fazendo-se manipulações algébricas com o uso das seguintes relações:

$$[H_0, P] = H_0P - PH_0 = 0 \quad (2.41)$$

e

$$\begin{aligned}\hat{H}P | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle &= \hat{H}_0 P | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - VP | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - VP | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle,\end{aligned}\quad (2.42)$$

obtem-se a expressão:

$$A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.43)$$

sendo esta semelhante à equação (2.36), agora o operador $A^{(+)}$ assume nova forma:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.44)$$

De maneira equivalente, para $A^{(-)}$ tem-se:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.45)$$

Da comparação entre ambas expressões, é evidente que a condição de estabilidade variacional ($A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$) para a amplitude de espalhamento é satisfeita para os elementos de matriz do operador $A^{(+)}$ que envolvem funções quadraticamente integráveis, independente do valor de a . Entretanto, por definição, a função de onda de espalhamento não se encaixa nesta especificação, devido ao elétron incidente ser descrito por uma função do contínuo. Dessa maneira, o termo $\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$ não será hermitiano, uma vez que o operador energia cinética T_{N+1} (contido em \hat{H}) acopla duas funções do contínuo. Sendo assim, é preciso impor que os elementos de matriz envolvendo este termo se anulem, tal qual:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = 0. \quad (2.46)$$

Logo, a equação (2.46) será satisfeita com a escolha adequada do parâmetro a . Já foi mostrado na literatura que isto ocorre quando $a = N + 1$, garantindo, portanto, a condição de estabilidade variacional [7, 56]. Dessa maneira, a expressão final para a amplitude de espalhamento é escrita como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.47)$$

onde os elementos de matriz d_{mn} são dados por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.48)$$

e agora o operador $A^{(+)}$ é escrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.49)$$

2.3 Seção de Choque

A forma como a amplitude de espalhamento é escrita na equação (2.47) foi obtida no referencial fixo da molécula, onde as simetrias do alvo são exploradas de modo a diminuir o custo computacional de tais cálculos. Contudo, a comparação entre as seções de choque teóricas com as correspondentes experimentais só é válida após a realização de uma mudança de referencial da amplitude de espalhamento no referencial da molécula ($f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$)⁵ para o referencial do laboratório ($f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)$). Isto é efetuado através de uma rotação das coordenadas da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório com as novas coordenadas (x', y', z') , onde o eixo z' é ajustado de modo a coincidir com a direção do feixe incidente \vec{k}_i . Para tal, a amplitude de espalhamento calculada é expandida em termos de harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (2.50)$$

onde os coeficientes da expansão $f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i)$ são escritos por:

$$f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i). \quad (2.51)$$

Para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, os harmônicos esféricos são rotacionados a partir das matrizes de rotações de Wigner [65] $D_{m,m'}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0)$, sendo ϕ_i e θ_i os ângulos azimutal e polar associados ao eixo z . Logo, no novo referencial tem-se que:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_m D_{m,m'}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (2.52)$$

Por fim, substituindo a relação inversa da equação (2.52) na equação (2.50), obtém-se a seguinte expressão para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório:

$$f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{l,m,m'} f_{l,m}(\hat{k}_f, \vec{k}_i) D_{m,m'}^{(l)*}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{m'}(\hat{k}'_f). \quad (2.53)$$

Dessa maneira, agora é possível calcular o objeto de análise mais relevante em um processo de espalhamento, a seção de choque. Em sua forma diferencial, esta é definida como a razão entre o fluxo de partículas espalhadas dentro de um ângulo sólido ($d\Omega$) e a densidade do fluxo incidente, fornecendo assim a distribuição angular das partículas espalhadas. Como apresentado anteriormente, há uma relação direta entre

⁵Super índice B oriundo do inglês *body frame*.

esta quantidade e a amplitude de espalhamento, dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_f, \phi_f; k_i, k_f) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f', \vec{k}_i)|^2, \quad (2.54)$$

sendo os ângulos ϕ_f e θ_f definidos no referencial do laboratório. A integral em \hat{k}_i representa a média sobre todas as direções do feixe incidente, equivalente à média sobre as orientações da molécula. Isto é efetuado devido à orientação aleatória do alvo molecular, tal que este é tratado em fase gasosa. Adicionalmente, ainda realiza-se uma soma sobre o ângulo azimutal ϕ_f , uma média sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin. Ou seja, para cada canal, a seção de choque resultante passa a depender apenas do ângulo θ_f e da energia inicial do elétron incidente.

Integrando a equação (2.54) em relação à direção de θ_f , obtém-se a seção de choque integral:

$$\sigma(k_i, k_f) = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2.55)$$

sendo esta grandeza expressada em dimensão de área e relacionada a medida da probabilidade de interação entre a molécula alvo e o elétron incidente, dependente apenas da energia inicial do projétil.

Por fim, define-se a seção de choque de transferência de momento como:

$$\sigma_{tm} = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f [1 - \cos(\theta_f)] \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2.56)$$

onde o fator $(1 - \cos \theta_f)$ atribui um peso maior para as partículas responsáveis pela maior transferência de momento ao alvo, tipicamente espalhadas a $\theta_f \approx \pi$, de modo que se despreza aquelas espalhadas próximas a $\theta_f \approx 0$.

2.4 Pseudopotenciais

Uma das dificuldades encontradas na realização de cálculos de espalhamento por uma molécula com muitos elétrons está no fato de que o número de funções de base necessárias para descrever o alvo e o espalhamento é muito grande, exigindo uma grande demanda computacional. Isto se deve principalmente às integrais primitivas envolvendo dois elétrons, uma vez que são calculadas para todas as combinações das funções de base atômica empregadas para cada elétron. Veja que nos cálculos de espalhamento realizados com o método SMC, estas integrais são escritas como:

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (2.57)$$

as quais abrangem três gaussianas cartesianas (α , β e γ) e uma onda plana, logo o número de integrais cresce proporcionalmente com a terceira potência do número de funções de base bem como com o número de ondas planas.

Para contornar este problema, substitui-se o potencial gerado pelos núcleos atômicos e elétrons de caroço por pseudopotenciais. A justificativa para tal procedimento advém do fato que, no limite de baixas energias de incidência, os elétrons de valência da molécula interagem mais intensamente com o elétron incidente, enquanto os elétrons de caroço estão mais fortemente ligados ao núcleo e não devem contribuir significativamente no espalhamento. Portanto, apenas os elétrons de valência serão explicitamente representados por orbitais moleculares, sendo necessário um número menor de funções de base, o que implica na diminuição dos custos computacionais.

No presente trabalho foram empregados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [59] na representação dos elétrons de caroço e dos núcleos atômicos compondo as moléculas aqui discutidas. A forma destes pseudopotenciais é dada por:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.58)$$

onde

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r), \quad (2.59)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.60)$$

sendo Z_v a carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i tendo seus valores listados na referência [59].

Para os cálculos de estrutura eletrônica, substitui-se o termo do potencial ($-Z/r$) pelo pseudopotencial \hat{V}_{PP} . A exemplo, no método Hartree-Fock a integral dada como:

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}, \quad (2.61)$$

é substituída por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (2.62)$$

A implementação dos pseudopotenciais de BHS no método Schwinger multicanal foi realizada por Bettega *et al.* [58], denominado agora de método Schwinger multicanal implementado com pseudopotenciais (SMCPP) e utilizado em todos os cálculos contidos no presente trabalho. Nestes, as integrais do potencial nuclear entre um orbital atômico e uma onda plana:

$$V_{\vec{k}\nu}^{NUCL} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z}{r} \right] \phi_{\nu}, \quad (2.63)$$

são substituídas por:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \quad (2.64)$$

Ressalta-se que, como os orbitais atômicos são representados através de uma expansão em funções do tipo gaussianas cartesianas, estas integrais podem ser obtidas analiticamente. No entanto, as funções de base precisam representar de forma apropriada os elétrons de valência, de modo que devem ser geradas levando-se em conta o pseudopotencial empregado, tal como descrito na referência [66].

2.5 Aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização

Há dois níveis de aproximação nos quais os cálculos de espalhamento podem ser efetuados, denominados estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*). Ambos são implementados na construção do conjunto de funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$ de $(N+1)$ partículas, as quais atuam na representação da autofunção de espalhamento. Cada função $|\chi_m\rangle$ é denominada “configuração” e é composta pelo produto antissimetrizado da função de onda da molécula, em qualquer que seja seu estado, com uma função representando o elétron do contínuo, conhecida como orbital de espalhamento. Dessa maneira, o conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações (CSFs, do inglês *configuration state functions*).

Na aproximação estático-troca (SE), sendo esta a descrição mais simples do processo de espalhamento, considera-se apenas o efeito do potencial estático advindo da interação Coulombiana (entre o elétron incidente e os núcleos e elétrons do alvo) e efeitos de troca (devido à indistinguibilidade dos $N + 1$ elétrons). Embora o elétron incidente induza uma deformação na nuvem eletrônica da molécula a medida que se aproxima, este efeito é negligenciado nesta aproximação. Portanto, os resultados obtidos no nível SE são mais adequados para energias de incidência tipicamente acima de 10 eV, onde o tempo de colisão⁶ é suficientemente pequeno para que não haja deformações significativas da nuvem eletrônica. O espaço de configurações nesta aproximação é construído da seguinte maneira:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1} |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.65)$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda da molécula em seu estado fundamental (obtido a nível Hartree-Fock), $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e \mathcal{A}_{N+1} é o operador de antissimetrização de $(N+1)$ partículas. Os orbitais de espalhamento, nesta aproximação, são representados em termos dos orbitais virtuais da molécula (VOs, do inglês *virtual orbitals*) gerados em cálculos de estrutura eletrônica a nível Hartree-Fock e, naturalmente,

⁶O tempo típico de uma colisão à 1 eV é de 1×10^{-16} s, enquanto para 10 eV o tempo é de 3×10^{-17} s [7].

ortogonais aos orbitais ocupados do sistema [67].

Para o espalhamento a baixas energias de incidência, entende-se que o elétron adentra as proximidades do alvo mais lentamente e, portanto, o tempo que a nuvem eletrônica da molécula tem para se rearranjar espacialmente é maior, tornando este efeito significativo nos cálculos. Desta maneira, há a necessidade de “descongelar” a nuvem eletrônica da molécula. A aproximação estático-troca mais polarização (SEP) possibilita levar estes efeitos em consideração, de modo que passamos a permitir excitações virtuais⁷ simples do alvo com o intuito de adicionar maior flexibilidade à função de onda de espalhamento, o que ocasiona em um aumento do espaço de configurações. Neste caso, as funções de base são escritas como:

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.66)$$

sendo $|\Phi_i^r\rangle$ uma excitação virtual simples do alvo, onde um elétron passa do i -ésimo orbital ocupado (orbital de buraco) para o r -ésimo orbital vazio (orbital de partícula). Além disso, estas excitações podem apresentar um estado de spin singlete ($S = 0$) ou tripleto ($S = 1$), enquanto são consideradas apenas as configurações com multiplicidade de spin dubleto ($S = 1/2$) [68, 69].

É importante ressaltar que os VOs gerados no cálculo de estrutura eletrônica não são mais utilizados para representar os orbitais de espalhamento e de partícula nesta aproximação, dado que não são considerados os mais adequados para este tratamento. Basicamente, isso ocorre porque os VOs são construídos para o campo de N elétrons e, dessa maneira, quando acomodamos um elétron neste orbital isto representará uma molécula de $N+1$ elétrons. Ou seja, os VOs não descrevem corretamente o estado excitado do alvo. A segunda desvantagem dos VOs encontra-se no fato de que grande parte destes orbitais são difusos, de modo que a sua delocalização além da região englobada pela molécula significa uma descrição falha das ressonâncias do alvo. Portanto, para contornar estes problemas dois conjuntos de orbitais distintos foram empregados ao longo do presente estudo: os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *improved virtual orbitals*) [70] e os orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *modified virtual orbitals*) [71].

Os MVOs são orbitais gerados no campo de $(N - n)$ elétrons, sendo N o número de elétrons da molécula alvo e n um número par de elétrons a serem removidos. Portanto, são retirados $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia, preservando a camada fechada do sistema. Na sequência, diagonaliza-se o operador de Fock para o cátion de carga $+n$, enquanto se mantém a simetria espacial e de spin do estado fundamental do alvo. O conjunto de orbitais resultantes são os MVOs e constituem uma boa aproximação para a representação de orbitais associados às ressonâncias, devido ao fato de apresentarem

⁷Estas excitações são denominadas virtuais pois são energeticamente inacessíveis, tal que a molécula retorna ao seu estado inicial logo após a colisão.

caráter mais compacto na região do alvo.

De outra maneira, os IVOs são orbitais produzidos no campo de $(N - 1)$ elétrons, onde apenas um elétron é retirado do último orbital ocupado da molécula, enquanto os demais orbitais do estado fundamental permanecem congelados. Diagonalizando o operador de Fock para o cátion de carga $+1$ e selecionando o acoplamento de spin singleto ou tripleto (este último de menor energia e utilizado no presente trabalho), obtém-se os IVOs que consistem em uma boa aproximação para os estados excitados da molécula alvo.

2.6 Potencial de dipolo

A amplitude de espalhamento é obtida pelo método SMC considerando-se que o potencial da molécula é de curto alcance de modo que seja possível expandir os autoestados de espalhamento em termos de funções de quadrado integrável. Consequentemente, no caso em que trabalhamos com moléculas polares, ou seja, que possuem um potencial de longo alcance devido ao momento de dipolo permanente, o problema não é descrito adequadamente devido ao alcance finito das funções de base L^2 .

Para recuperar a informação referente ao potencial de longo alcance e solucionar este inconveniente, emprega-se o procedimento intitulado de *Born-closure* [60]. Dessa maneira, a amplitude de espalhamento relativa ao dipolo elétrico é calculada dentro da primeira aproximação de Born (FBA, do inglês *first Born approximation*) [62] e escrita como:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}, \quad (2.67)$$

onde \vec{D} é o momento de dipolo que gera um potencial dipolar $V(r) = \vec{D} \cdot \hat{r}/r^2$ de longo alcance, e $\vec{k}_{i(f)}$ indica o momento linear inicial (final) do elétron incidente.

As amplitudes de espalhamento obtidas tanto com o método SMC quanto pela primeira aproximação de Born são expandidas em termos de harmônicos esféricos, de modo a definir os coeficientes da expansão f_{lm}^{SMC} e f_{lm}^{FBA} , respectivamente. Assim, tem-se que a amplitude de espalhamento com a correção de Born para o potencial de dipolo é dada por:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^l \left[f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) \right] Y_{lm}(\hat{k}_f). \quad (2.68)$$

Note que para ondas parciais com momento angular pequeno, $l \leq l_{SMC}$, o método SMC consegue descrever de forma adequada o problema, mas no caso em que considera-se ondas parciais com momento angular maior, $l > l_{SMC}$, o termo que passa a descrevê-lo corretamente é aquele no qual utilizamos a primeira aproximação de Born. Ou seja, a

amplitude de espalhamento obtida pelo método SMC descreve ondas parciais até o limite de l_{SMC} , porém quando este é ultrapassado a amplitude de espalhamento é obtida dentro da FBA (equação (2.67)). O valor de l_{SMC} é selecionado através da comparação entre as seções de choque diferenciais com e sem a correção para o dipolo, as quais devem ser semelhantes a partir de ângulos tipicamente acima de 30° (conforme o efeito do dipolo é reduzido).

Decorrente deste procedimento, a seção de choque sofrerá duas alterações advindas da maneira em que tratamos o problema [60]. A primeira é que, na aproximação de núcleos fixos, a seção de choque diferencial diverge para baixos ângulos de espalhamento ($\theta \approx 0$) com a inclusão do efeito de longo alcance do potencial. E a segunda é que a seção de choque integral corrigida apresenta um aumento abrupto de magnitude para baixas energias de impacto, porém este comportamento altera apenas a magnitude e sem modificar a posição em que a ressonância é identificada.

O motivo pelo qual ondas parciais correspondentes a valores de l 's maiores são importantes na descrição do espalhamento e o fato de que isto afeta a seção de choque a baixos ângulos e baixas energias pode ser entendido analogamente ao problema clássico. Como exemplo, considere o espalhamento por uma esfera rígida, esquematizada na Figura 2.2. Resumidamente, a partícula incide com momento linear \vec{p} em uma esfera de raio r_0 e é espalhada na direção definida pelo ângulo θ . O parâmetro de impacto b é descrito como a distância perpendicular entre o eixo do centro de massa da esfera e a trajetória de incidência da partícula. Além disso, há uma relação entre b e θ [72], na qual o acréscimo no valor do parâmetro de impacto conduz à diminuição do ângulo de espalhamento (caso limite $b = r_0$).

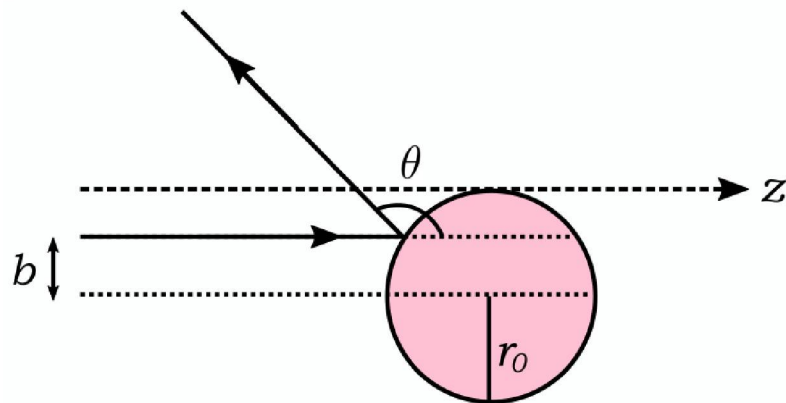


Figura 2.2: Representação do espalhamento por uma esfera rígida de raio r_0 , onde a partícula incide com parâmetro de impacto b e é espalhada na direção definida pelo ângulo θ .

Utilizando-se de relações trigonométricas e da definição do momento angular \vec{L} , tem-se (em módulo) que $L = bp$. Logo, escrevendo o parâmetro de impacto em termos das expressões quantizadas de momento angular ($\sqrt{l(l+1)}$) e linear (k), obtém-se a

seguinte relação:

$$b = \frac{L}{p} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \sim \frac{l}{k}. \quad (2.69)$$

A partir disto, é evidente que $l \sim bk$ ou, no caso limite, $l \sim r_0 k$. Veja que aumentar r_0 é análogo a aumentar o alcance do pontencial. Sendo assim, conclui-se que um potencial de longo alcance (maior r_0) possui contribuições importantes de ondas parciais com l 's grandes, as quais devem ser levadas em conta para a descrição adequada do problema de espalhamento.

2.7 Ressonâncias

No início deste capítulo foram discutidos os possíveis desdobramentos decorrentes da colisão entre um elétron incidente e uma molécula, mas nada foi dito sobre o processo intermediário entre os estados inicial e final do sistema. Ocorre que, no momento em que o elétron entra na região de alcance do potencial, há a possibilidade de formação de um íon negativo temporário, também denominado de ressonância. Este fenômeno consiste no aprisionamento temporário do elétron incidente na região da molécula [6], caracterizando-se como um estado do sistema de $(N+1)$ elétrons. Diferentes mecanismos de aprisionamento do elétron implicam classificações distintas para estes estados, tais como: ressonâncias de forma, de caroço excitado ou de Feshbach [7].

Na ressonância de forma o elétron incidente é temporariamente ligado ao estado fundamental da molécula, o qual é denominado como estado-pai da ressonância. Isto ocorre devido à forma do potencial efetivo que aprisiona o elétron, o qual dá nome ao estado. Na Figura 2.3 apresentamos uma representação deste mecanismo em analogia ao espalhamento por um potencial.

O potencial efetivo V_{efe} , sentido pelo elétron incidente, é dado pela combinação do potencial da barreira de momento angular $l(l+1)/r^2$ (repulsivo) com um potencial do tipo poço quadrado $-V_0$ (atrativo). No caso do elétron incidir com energia igual a E_1 , este passa acima da barreira de potencial e sentirá apenas a região repulsiva mais interna do potencial, sendo espalhado instantaneamente. Entretanto, se o elétron incidir com energia equivalente a E_2 , este interage com o potencial efetivo de forma que há a possibilidade de tunelamento, ocasionando no aprisionamento do elétron na região do mínimo do potencial (localizado no alvo) por um período de tempo finito, e logo após retorna ao contínuo via tunelamento. Este processo caracteriza uma ressonância de forma com energia bem definida E_2 .

Outros tipos de ressonâncias são esquematizadas na Figura 2.4, através de um diagrama de energia distinguindo os estados-pai e os correspondentes estados do ânion. Veja que o estado eletrônico fundamental da molécula neutra também pode ser o estado-pai de uma ressonância de Feshbach vibracional, caracterizada por um estado ligado do

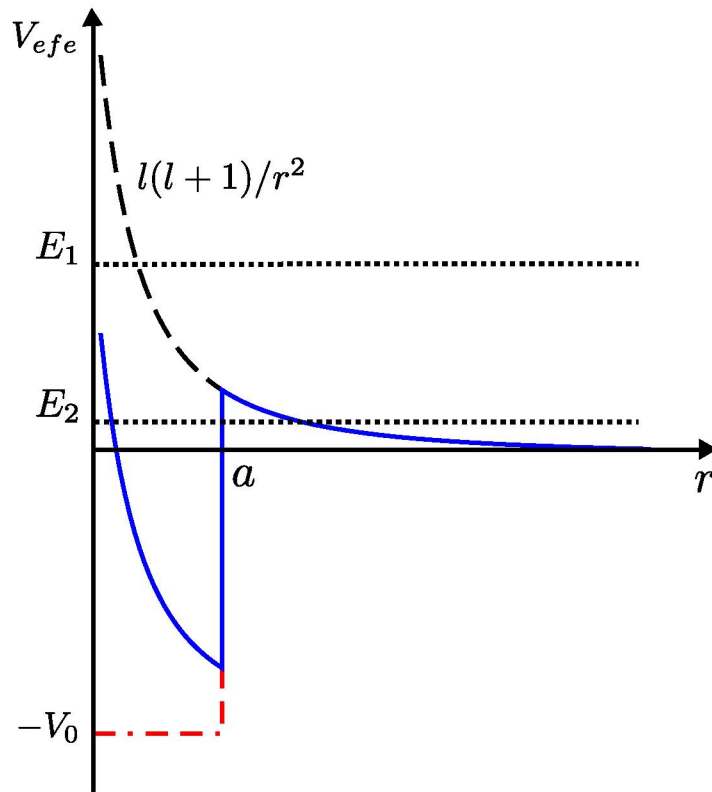


Figura 2.3: Representação do potencial efetivo V_{efe} (curva azul) que suporta uma ressonância de forma para a energia de incidência equivalente a E_2 .

ânion. Sendo assim, a captura do elétron incidente ocorre em um nível vibracionalmente excitado deste estado ligado. Este fenômeno é tipicamente observado para sistemas com um estado ligado por dipolo, o qual é caracterizado pelo aprisionamento do elétron incidente em um orbital molecular difuso originado a partir do potencial de longo alcance do momento de dipolo permanente da molécula.

Na região de energias maiores, a captura do elétron altera o estado fundamental da molécula, ocorrendo um processo duplo pois o aprisionamento do elétron incidente é acompanhado pela promoção de um elétron pertencente a um orbital ocupado da molécula alvo para um orbital desocupado, ou seja, há uma excitação eletrônica. Separa-se estes processos de duas partículas, onde o estado excitado neutro é o estado-pai, em dois grupos distintos. Quando a ressonância ocorre em energia acima do estado-pai excitado, denomina-se o estado do ânion como uma ressonância de caroço excitado. Em contrapartida, a ressonância de Feshbach eletrônica apresenta-se em energia abaixo do estado-pai excitado.

As ressonâncias manifestam-se nas seções de choque integrais por meio de estruturas pronunciadas, identificadas em energia bem definida (E_2). A largura desta estrutura traz consigo informações sobre o tempo de duração em que o elétron permanece ligado à molécula. Isto pois, segundo o princípio da incerteza de Heisenberg, temos:

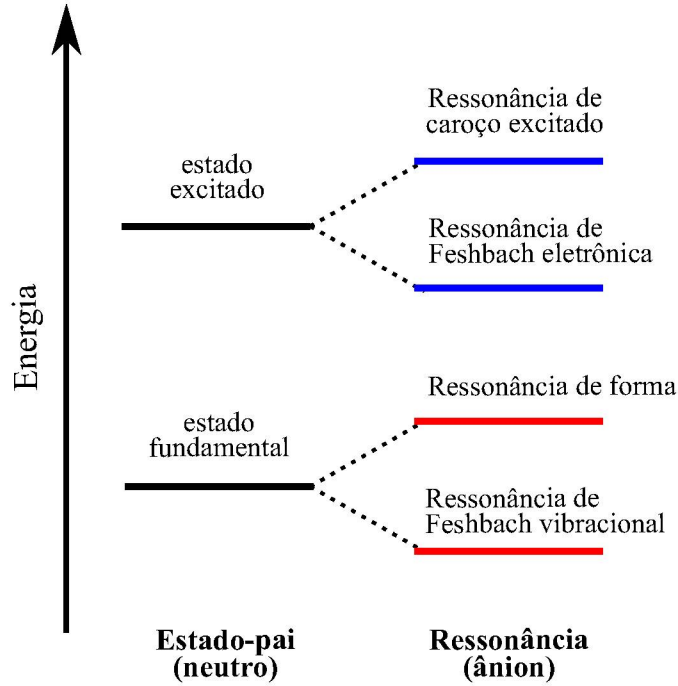


Figura 2.4: Diagrama ilustrativo dos tipos de ressonâncias para o espalhamento de elétrons por moléculas. Estados de N elétrons à esquerda e estados de $N + 1$ elétrons à direita.

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (2.70)$$

onde ΔE representa o intervalo de energia, ou seja, a largura Γ da ressonância; e Δt representa o intervalo de tempo, neste caso o tempo de vida característico τ da ressonância. Sendo assim, reorganizando-a de modo a obter uma expressão para o tempo de vida médio do íon negativo dependente da largura de seu pico, chega-se a:

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma}. \quad (2.71)$$

Em geral, no limite de baixas energias de incidência, a ressonância apresenta-se como uma estrutura estreita na seção de choque, uma vez que o estado possui um maior tempo de vida [62].

Além disso, a classificação destas é realizada de acordo com os orbitais antiligantes da molécula associados à captura eletrônica, os quais podem ser de natureza σ^* ou, se a estrutura molecular exhibe ligações duplas ou triplas, do tipo π^* . Dessa maneira, se o elétron incidente vier a se alojar em um orbital desocupado σ^* por um breve período de tempo (sem alterar o estado fundamental do alvo) antes de retornar ao contínuo, denomina-se esta como uma ressonância σ^* . E de modo semelhante, uma ressonância π^* é descrita pelo aprisionamento temporário do elétron por um orbital π^* . De modo geral, estes orbitais são obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica com uma base compacta, fornecendo orbitais centrados na região do alvo.

Entretanto, em alguns casos é preciso investigar e caracterizar diretamente as estruturas ressonantes na seção de choque. Isto é feito a partir da diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons no espaço de configurações, o que fornece os autovalores e autofunções dos pseudoestados ($|\psi_\mu^{N+1}\rangle$). Os orbitais correspondentes a estes são construídos por:

$$|\varphi_\mu\rangle = \sum_{m=1}^n |\phi_m\rangle \langle \chi_m | \psi_\mu^{N+1} \rangle, \quad (2.72)$$

onde o somatório é efetuado sobre a contribuição de todas as n configurações da aproximação SE, tal que $|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}|\Phi_0\rangle|\phi_m\rangle$. Com isto, inspecionando o caráter desses orbitais em energias próximas às estruturas na seção de choque é possível identificar o pseudoestado associado à ressonância, onde o autovalor correspondente é uma boa estimativa para sua energia. Ao longo deste trabalho utilizamos este procedimento para visualizar os orbitais relativos aos estados ligados por dipolo, bem como para a visualização dos estados σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* do halotano nas geometrias “esticadas”, sendo esta uma forma de identificar as ressonâncias sem necessariamente calcular as seções de choque (devido ao alto custo computacional). Por fim, deve-se notar que por vezes denominaremos estes orbitais pelo nome de orbitais de Dyson, os quais são comumente definidos pela sobreposição entre as funções de onda do estado inicial de N elétrons e do estado final de $N+1$ elétrons, resultando em uma função de onda de uma partícula (elétron) [73].

CAPÍTULO 3

Cianamida

Compostos de cianamida são amplamente reconhecidos pela aplicabilidade na agricultura, sendo utilizados como regulador de crescimento de plantas, pesticida e fertilizante [74]. Como consequência da toxicidade de substâncias contendo o grupo ciano (CN), desenvolveu-se métodos para detectá-lo em alimentos [75]. No âmbito biológico, a cianamida é indicada como agente na síntese de ribonucleotídeos de pirimidina [76] e 2'-desoxinucleotídeos [77]. Entretanto, a principal motivação para estudar este sistema se encontra no fato de que esta é reconhecidamente uma molécula prebiótica [33] identificada em meio interestelar [35, 36], o que desperta interesse nos processos que envolvem sua formação ou degradação e reatividade, como no presente trabalho, frente a interação com elétrons.

Além disso, a cianamida possui outros cinco isômeros de fórmula CH_2N_2 , nomeados por carbodiimida, diazometano, diazirina, isocianamida e nitrilamina. A estabilidade destes seis isômeros foi investigada teoricamente, onde confirma-se que a cianamida é o isômero mais estável dentre todos, seguida pela carbodiimida com uma pequena diferença de energia de aproximadamente $\sim 3 \text{ kcal/mol}$ ($0,13 \text{ eV}$) [78].

Nesse sentido, o presente capítulo conta com os resultados obtidos para o espalhamento de elétrons por cianamida bem como pelo tautômero carbodiimida. As seções de choque elásticas são apresentadas e possibilitam a caracterização dos estados ressonantes. Comparamos os resultados obtidos com os dados teóricos reportados por Wang *et al.* [47] com o método da matriz-R. Em sequência exibimos uma série de cálculos com o intuito de investigar rotas de dissociação energeticamente acessíveis, buscando relacioná-las aos íons negativos gerados pela dissociação por captura eletrônica (DEA) reportados no estudo de Tanzer *et al.* [45]. A última seção do capítulo conta com o estudo do espalhamento de elétrons por cianamida microssolvatada em água, onde é apresentada a influência que esta acarreta nas ressonâncias da cianamida isolada e a dependência deste efeito conforme o papel desempenhado pela água na ligação de hidrogênio. Ainda, encerramos esta seção com uma breve e preliminar discussão acerca de rotas de dissociação em ambiente microssolvatado.

3.1 Procedimentos computacionais

As moléculas de cianamida e carbodiimida foram descritas na aproximação de Hartree-Fock, enquanto seguindo a geometria de equilíbrio do referente sistema devidamente em seu estado fundamental neutro. As coordenadas cartesianas das estruturas apresentadas na Figura 3.1 foram obtidas através de cálculos de otimização de geometria efetuados com o pacote GAMESS [79]. Para tal, empregou-se o conjunto de base aug-cc-pVDZ e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2).

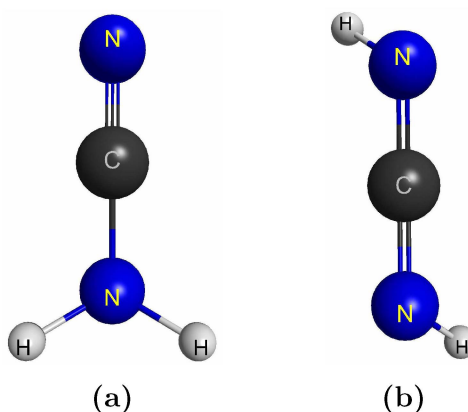


Figura 3.1: Geometria de equilíbrio das moléculas de (a) cianamida e (b) carbodiimida. Figura gerada pelo pacote MacMolPlt [80].

Tabela 3.1: Funções de base gaussianas cartesianas $5s5p3d$ empregadas para os átomos de carbono e nitrogênio.

Tipo	Expoentes do Carbono	Expoentes do Nitrogênio
<i>s</i>	12,49628	17,56734
<i>s</i>	2,470286	3,423615
<i>s</i>	0,614028	0,884301
<i>s</i>	0,184028	0,259045
<i>s</i>	0,039982	0,055708
<i>p</i>	5,228869	7,050692
<i>p</i>	1,592058	1,910543
<i>p</i>	0,568612	0,579261
<i>p</i>	0,210326	0,165395
<i>p</i>	0,072250	0,037192
<i>d</i>	1,794795	0,975269
<i>d</i>	0,420257	0,253058
<i>d</i>	0,101114	0,078904

Tabela 3.2: Funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de hidrogênio.

Tipo	Expoentes do Hidrogênio	Coefficientes do Hidrogênio
<i>s</i>	13,36150	0,130844
<i>s</i>	2,013300	0,921539
<i>s</i>	0,453800	1,000000
<i>s</i>	0,123300	1,000000
<i>p</i>	0,750000	1,000000

Pseudopotenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schlüter [59] foram utilizados para representar os núcleos e elétrons de caroço dos átomos pesados. No caso dos elétrons de valência, estes foram descritos por um conjunto de funções de base gaussianas cartesianas, geradas de acordo com a referência [66]. Para cada átomo de carbono e nitrogênio foram empregadas cinco funções tipo-*s*, cinco funções tipo-*p* e três funções tipo-*d* ($5s5p3d$), cujos expoentes são exibidos na Tabela 3.1. Por fim, os expoentes e coeficientes apresentados na Tabela 3.2 referem-se à base contraída $4s/3s$ [81] com uma função adicional do tipo-*p*, a qual foi centrada nos átomos de hidrogênio.

Experimentalmente, a molécula de cianamida apresenta um momento de dipolo permanente igual a 4,28 D [82]. Com isso inclui-se, além dos estados de valência, a possibilidade de um estado ligado por dipolo formado a partir da captura eletrônica pelo potencial de longo alcance dipolar. A princípio, este potencial suporta estados ligados para valores de momento de dipolo acima de determinado valor crítico tido como $\mu_{\text{crítico}} = 1,625$ D, entretanto para sistemas reais este passa a $\mu_{\text{crítico}} = 2,4$ D [83]. Como visto que a cianamida excede esta magnitude, há a necessidade de uma melhor descrição teórica deste estado do ânion. Para tal, realiza-se o procedimento reportado por Skurski *et al.* [84] para a inclusão de funções difusas extras localizadas na região mais positiva do dipolo. Isto justifica-se com o fato de que o elétron incidente é capturado por um orbital molecular muito difuso centrado no polo positivo da molécula. Portanto, foram adicionadas funções difusas do tipo $4s4p$ para o átomo de nitrogênio do grupo amina (NH_2), onde os expoentes destas foram gerados a partir de sucessivas divisões do expoente mais difuso da base de valência $5s5p3d$ por uma constante escolhida como sendo 4. Este processo é efetuado de maneira separada para funções tipo-*s* e tipo-*p*. Embora a carbodiimida apresente um momento de dipolo (1,90 D [85]) abaixo do valor crítico, as mesmas funções difusas extras também foram incluídas no átomo de carbono deste tautômero a fim de manter uma descrição equivalente entre ambos sistemas.

No que se segue, realizamos os cálculos de espalhamento elástico de elétrons implementando o método Schwinger multicanal (SMC) [56, 57] nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP). Como a molécula de cianamida possui uma estrutura pertencente ao grupo pontual C_s , é possível efetuar estes cálculos

separadamente para cada representação irredutível do grupo, a saber, componentes A' e A'' . Similarmente, a carbodiimida pertence ao grupo pontual C_2 exibindo as representações irredutíveis A e B .

Os orbitais virtuais modificados (MVOs) [71] foram empregados na representação dos orbitais de partícula e espalhamento na aproximação SEP, gerados para o potencial produzido por um cátion de carga +4. Para a construção das configurações, consideramos apenas as excitações virtuais simples dos orbitais de valência do alvo para os MVOs que satisfazem o seguinte critério de energia [86]: $\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta$; sendo ε_{par} , ε_{bur} e ε_{esp} a energia dos orbitais de partícula, buraco e espalhamento, respectivamente. O valor do corte em energia adotado foi de $\Delta = 0,14$ Hartree e, adicionalmente, permitimos o acoplamento de spin singlete e tripleto, tal que ao final obtivemos 20284 configurações para a cianamida (10596 na simetria A' e 9688 na A'') e 19652 para a carbodiimida (9838 na simetria A e 9814 na B).

O momento de dipolo calculado para a cianamida foi de 4,76 D, o qual superestima em 11% o valor experimental discutido anteriormente. Enquanto no caso da carbodiimida este valor foi de 2,23 D. Por sua vez, esta grandeza acarreta em um potencial de longo alcance que afeta as seções de choque nas regiões de baixas energias de incidência e baixos ângulos de espalhamento. Devido ao fato do método SMC não descrever de maneira adequada o potencial de dipolo, seria necessária a inclusão destes efeitos através do procedimento *Born-closure*. No entanto, esta correção afeta apenas a magnitude da seção de choque e, por consequência, as assinaturas das ressonâncias tornam-se menos evidentes devido ao espalhamento de *background* [60]. Portanto, como o objetivo deste estudo é a análise específica dos estados ressonantes do ânion, não iremos incluir a correção de Born para o dipolo, em primeiro momento.

3.2 Espectro de ressonâncias

Na Figura 3.2 é apresentada a decomposição da seção de choque integral da cianamida nas representações irredutíveis A' e A'' . Identifica-se a assinatura de três ressonâncias de forma em ambos os níveis de aproximação SE e SEP. No primeiro caso, a estrutura em 4,73 eV na simetria A'' caracteriza-se como uma ressonância π_1^* , enquanto as estruturas em 5,70 e 6,98 eV na simetria A' são associadas a ressonâncias do tipo π_2^* e σ_{CN}^* , respectivamente. Estes estados do ânion são estabilizados (decrecem) em energia frente à inclusão dos efeitos de polarização no cálculo SEP, onde as ressonâncias passam a se posicionar em 2,11 (π_1^*), 2,89 (π_2^*) e 4,57 eV (σ_{CN}^*). Além disso, nota-se a presença de uma estrutura de intensa magnitude em baixas energias na representação irredutível totalmente antissimétrica A'' , no entanto não há evidências de que se trate de uma assinatura ressonante mas de efeito da barreira de momento angular.

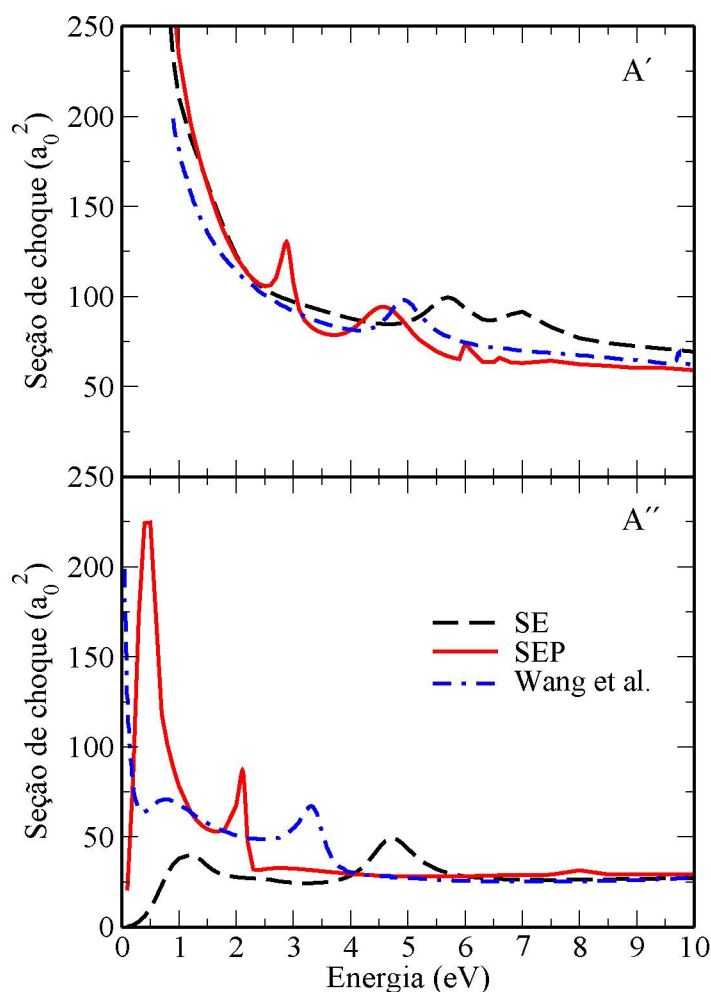


Figura 3.2: Seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de cianamida decomposta nas representações irredutíveis A' e A'' do grupo pontual C_s . Compara-se os resultados com as seções de choque na aproximação SEP calculadas através do método da matriz-R por Wang *et al.* [47].

Usualmente o carácter π^* ou σ^* de determinado estado do ânion é atribuído através da análise dos orbitais desocupados de menor energia (LUMOs) do alvo, dado que a ressonância de forma pode ser entendida como o caso em que o elétron incidente ocupa temporariamente um destes orbitais. Portanto, cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados com o uso de uma base compacta, de modo a fornecer orbitais virtuais bem localizados na região da molécula. Para tal empregou-se o método Hartree-Fock com o conjunto de base 6-31G(*d*). Na Figura 3.3 apresenta-se a representação gráfica dos primeiros orbitais virtuais da cianamida. O LUMO+1 e LUMO+2 caracterizam-se, respectivamente, como orbitais do tipo π_1^* e π_2^* centrados no grupo ciano e perpendiculares entre si, enquanto o LUMO+4 é classificado como um orbital antiligante do tipo σ_{CN}^* ao longo da ligação simples C–N. Adicionalmente, observa-se a combinação simétrica e antissimétrica de dois orbitais de carácter majoritariamente antiligante σ_{NH}^* ao longo da ligação N–H (LUMO e LUMO+3), o que sugere a existência de tais ressonâncias.

Contudo, a assinatura destes estados do ânion na seção de choque elástica é de difícil obtenção devido ao curto tempo de vida¹ dos estados e à influência do chamado espalhamento de *background* [86, 87].

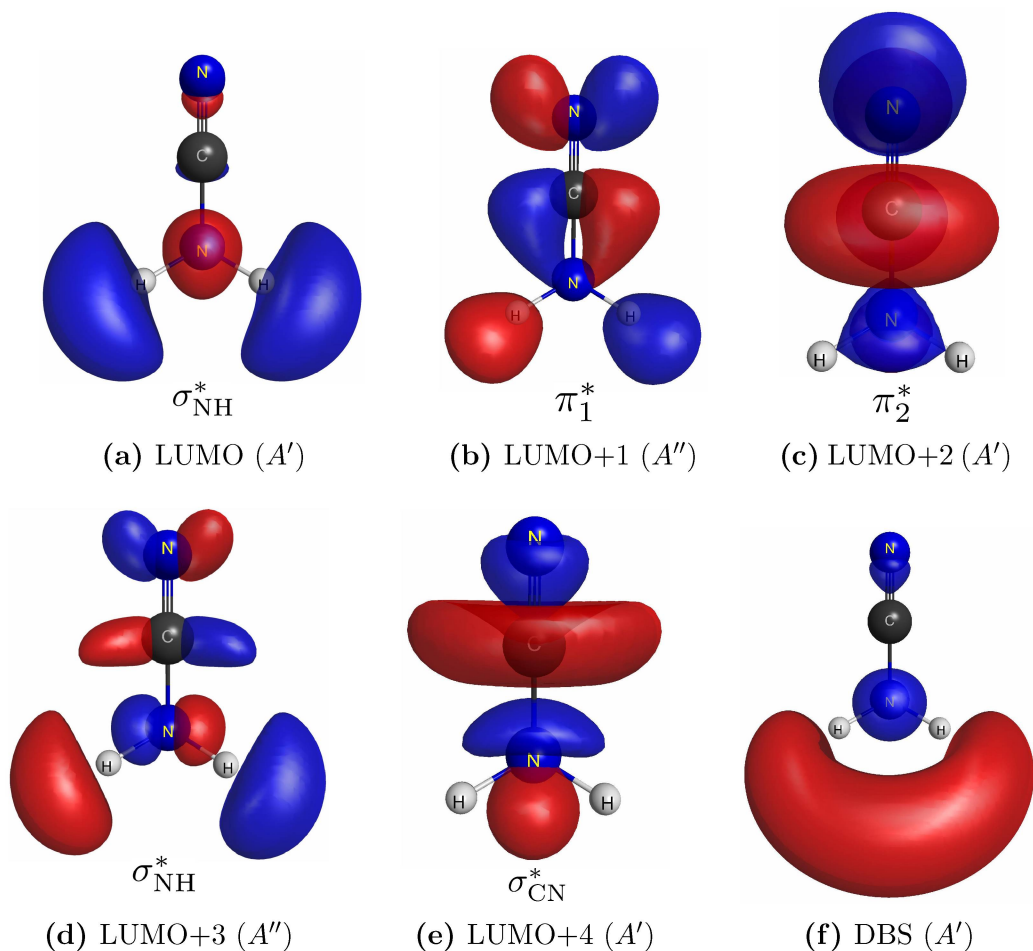


Figura 3.3: Representação gráfica dos primeiros orbitais virtuais da cianamida e, em conjunto, exibe-se o orbital difuso associado ao DBS.

Partindo do teorema de Koopmans, algumas relações empíricas de escala existentes utilizam a energia de um dado orbital desocupado (VOE, do inglês *vertical orbital energy*) para estimar a energia de captura eletrônica neste orbital (VAE, do inglês *virtual attachment energy*). Para um conjunto de sistemas semelhantes, uma relação deste tipo é construída a partir da energia das ressonâncias experimentalmente observadas e de cálculos de estrutura eletrônica. De modo a seguir o procedimento para estados do tipo π^* proposto por Staley e Strnad para um conjunto de hidrocarbonetos [88], realizamos primeiramente a otimização da geometria da cianamida empregando o conjunto de base 6-31G(*d*) a nível MP2 seguido por um cálculo Hartree-Fock com a mesma base e utilizamos a relação (em eV): $\text{VAE} = 0,64795 \times \text{VOE} - 1,4298$. Consequentemente, a ressonância π_1^* é estimada em energia igual a 2,07 eV enquanto estima-se a ressonância π_2^* em 2,98 eV,

¹Vale notar que uma ressonância com tempo de vida muito curto significa uma estrutura muito larga na seção de choque

ambos em excelente acordo com as energias fornecidas através do presente cálculo de espalhamento.

Como discutido na seção anterior, o momento de dipolo da cianamida excede o valor crítico para o qual é possível a existência de um estado ligado por dipolo (DBS), onde a captura do elétron incidente ocorre em um orbital difuso na direção do grupo amina. A diagonalização do Hamiltoniano de $(N + 1)$ elétrons no devido espaço de configurações revela um estado ligado em energia de -106 meV, sendo este atribuído ao DBS e a visualização do orbital correspondente é apresentada na Figura 3.3f.

De acordo com a seção de choque elástica na aproximação SEP obtida com o método da matriz-R por Wang *et al.* [47], reproduzida na Figura 3.2, os autores identificam a presença de apenas duas estruturas ressonantes. Enquanto também caracterizam a assinatura de um estado ressonante π^* em 3,34 eV na simetria A'' , a mesma concordância não é vista na simetria A' uma vez que relacionam a única estrutura observada em 4,99 eV a uma ressonância de forma σ^* . Dessa maneira, o estado do ânion π_2^* , verificado no presente estudo, não foi reportado por Wang *et al.* Entretanto, o fato da molécula de cianamida apresentar uma ligação tripla carbono-nitrogênio deveria acarretar na existência de duas ressonâncias de forma π^* , como já observado em sistemas similares possuindo o grupo ciano [89, 90]. A ausência da segunda ressonância π_2^* sugere possíveis problemas nos cálculos de Wang *et al.*, bem como em sua descrição dos efeitos de polarização uma vez que a ressonância π_1^* (A'') foi identificada em energia consideravelmente acima (> 1 eV) da obtida no presente trabalho. Além disso, os autores também realizaram cálculos com o modelo de espalhamento *close-coupling*, os quais não são mostrados aqui devido à maior discordância apresentada entre a energia das ressonâncias quando comparada com a aproximação SEP, posicionando-as em 4,25 (A'') e 6,04 (A') eV.

A seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de carbodiimida (tautômero da cianamida) é exibida na Figura 3.4. Em ambas as representações irredutíveis, A e B , identifica-se a presença de ressonâncias de forma caracterizadas como do tipo π^* e posicionadas em energias próximas. Na aproximação SE, o primeiro estado do ânion π_1^* (A) está posicionado em 4,22 eV enquanto o estado π_2^* (B) encontra-se em 4,50 eV. A energia destes estados decresce para valores de 1,55 e 1,80 eV, respectivamente, quando a aproximação SEP é considerada. Ressalta-se ainda que a classificação inferida aqui foi dada de modo semelhante à aplicada no caso da cianamida, ou seja, observando a forma dos primeiros orbitais virtuais da molécula (apresentados na Figura 3.5) obtidos a partir de um cálculo de estrutura eletrônica com o conjunto de base 6-31G(d).

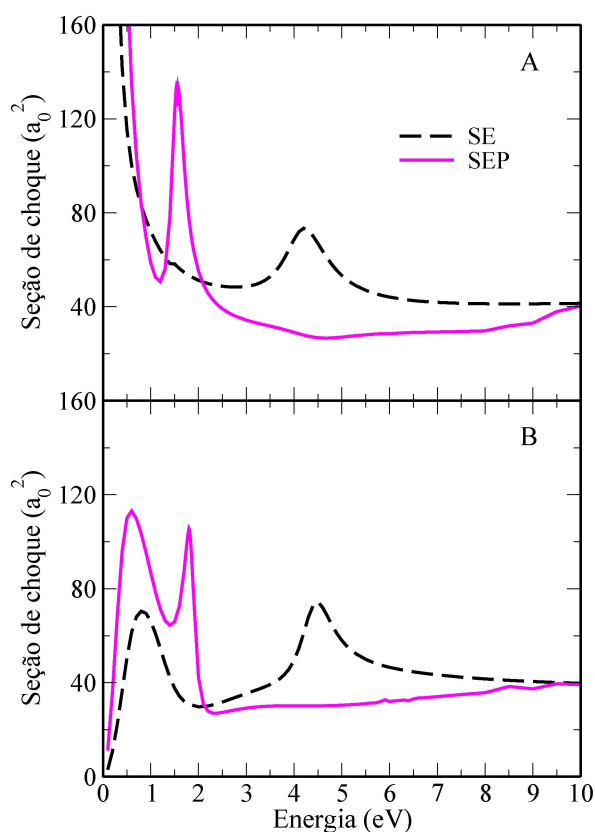


Figura 3.4: Seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de carbodiimida decomposta nas representações irredutíveis A e B do grupo pontual C_2 .

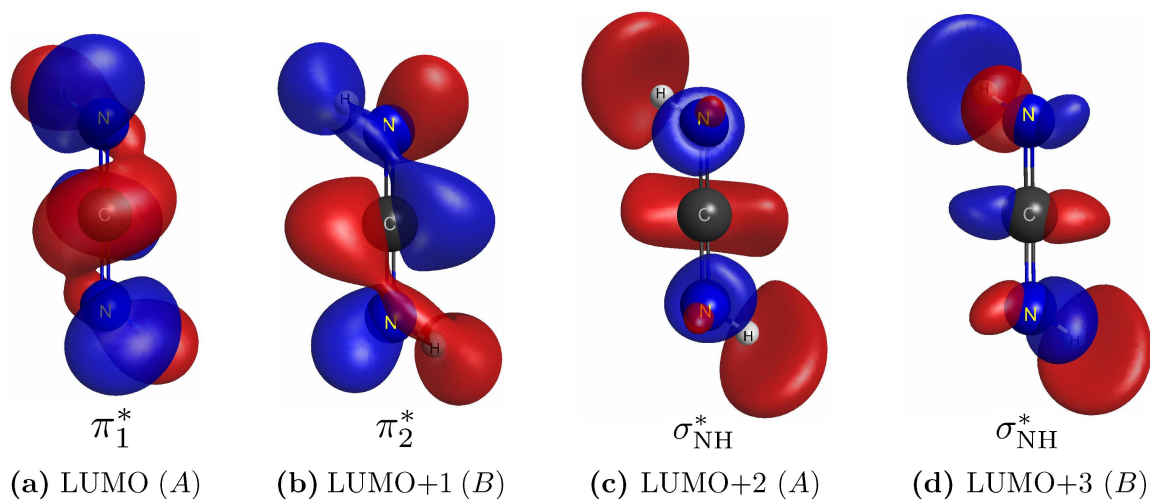


Figura 3.5: Representação gráfica dos primeiros orbitais virtuais da carbodiimida.

A princípio, nota-se que o LUMO (A) e LUMO+1 (B) da carbodiimida não exibem um plano nodal bem definido no grupo pontual C_2 , mas preservam o aspecto de uma combinação antiligante de orbitais atômicos do tipo p que é característico de orbitais moleculares π^* . Além disso, devido à estrutura da molécula, ambos orbitais encontram-se perpendiculares entre si e delocalizados nas ligações duplas $C=N$. De maneira similar à

descrita anteriormente, aplicando uma relação empírica de escala [88], a energia desses orbitais fornece uma estimativa para a posição das ressonâncias π_1^* e π_2^* , a qual as considera praticamente degeneradas em 1,80 eV. Estes valores estão consistentes com a localização em energia dos estados ressonantes identificada através dos cálculos de espalhamento.

Como visto na Figura 3.5, orbitais de caráter σ_{NH}^* também são identificados para a carbodiimida (LUMO+2 e LUMO+3) indicando a possibilidade de existência de ressonâncias correspondentes a baixas energias de incidência, as quais não apresentam assinatura nas seções de choque. Adicionalmente, é de importância notar que a estrutura deste tautômero resulta na total ausência de uma ressonância σ_{CN}^* .

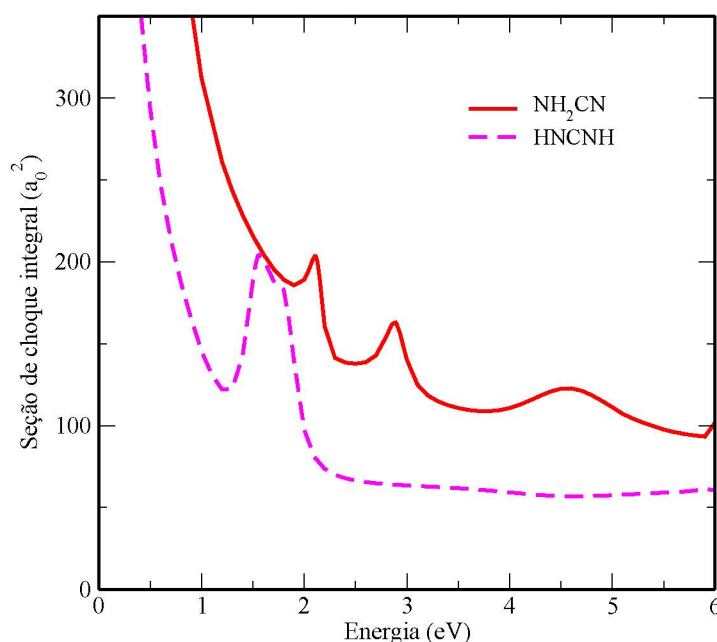


Figura 3.6: Seção de choque integral na aproximação SEP para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de cianamida e carbodiimida.

Tabela 3.3: Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma da cianamida e carbodiimida nas aproximações SE e SEP, comparadas aos valores estimados via relação empírica (VAE) [88] e aos resultados de Wang *et al.* [47] com o método da matriz-R na aproximação SEP.

	Cianamida			Carbodiimida	
	$\pi_1^* (A'')$	$\pi_2^* (A')$	$\sigma_{\text{CN}}^* (A')$	$\pi_1^* (A)$	$\pi_2^* (B)$
SE	4,73	5,70	6,98	4,22	4,50
SEP	2,11	2,89	4,57	1,55	1,80
VAE	2,07	2,98	—	1,80	1,80
Wang <i>et al.</i> [47]	3,34	—	4,99	—	—

Na Figura 3.6 apresenta-se uma comparação entre as seções de choque integrais (ICSs) da cianamida e carbodiimida, bem como as posições das ressonâncias observadas

são exibidas em conjunto na Tabela 3.3. Uma breve investigação acerca das larguras das ressonâncias π^* indica um tempo de vida menor para os estados do ânion da carbodiimida quando comparados aos da cianamida. Quantitativamente, isto pode ser visto através de um fit de funções Lorentzianas com as correspondentes ICSs fornecendo, assim, as larguras de 0,24 e 0,31 eV para as ressonâncias π^* da carbodiimida enquanto 0,16 e 0,25 eV para os estados π_1^* e π_2^* da cianamida. Ademais, este último sistema exibe a ressonância σ_{CN}^* com uma largura de 0,95 eV.

3.3 Rotas de dissociação

Através de cálculos de simulações de canais de decomposição unimolecular da cianamida, Ásgeirsson *et al.* [46] descrevem uma probabilidade de 60% para a quebra da ligação simples C–N produzindo os radicais aniônicos CN^- ou NH_2^- , onde as intensidades correspondentes são observadas na proporção de $1:\frac{1}{35}$. Este estudo, por sua vez, encontra-se em conformidade com os dados experimentais reportados por Tanzer *et al.* [45] para a situação de captura eletrônica dissociativa (DEA) da cianamida, no qual distingue-se os fragmentos gerados em maior abundância após a colisão elétron-molécula como sendo os ânions CN^- e NH_2^- . A assinatura no espectro de dissociação para a formação do primeiro foi observada em duas energias distintas equivalentes a 5,3 e 6,4 eV, enquanto o máximo do pico característico de formação do segundo fragmento está posicionado em 6,4 eV. Os autores relatam uma incerteza de $\pm 0,2$ eV nestes valores medidos.

De modo a investigar uma possível rota de dissociação e consequente quebra desta ligação, foram efetuados diversos cálculos de espalhamento para diferentes configurações da geometria da cianamida enquanto esticava-se a ligação simples C–N. Partindo da distância de equilíbrio $R_{\text{C-N}} = 1,36 \text{ \AA}$, o estiramento da ligação foi realizado em intervalos de $0,1 \text{ \AA}$. Por fim, as demais ligações foram mantidas fixas nos parâmetros (distâncias e ângulos) de equilíbrio, preservando o grupo de simetria C_s . Resultante a isto, a Figura 3.7 compila as seções de choque decompostas por simetria, bem como a Tabela 3.4 apresenta as posições e larguras observadas para os respectivos estados ressonantes de cada geometria distendida da molécula alvo.

A princípio, é possível identificar que todas as ressonâncias presentes no espalhamento pela geometria de equilíbrio da molécula de cianamida, também estão presentes nas seções de choque obtidas para as geometrias esticadas, porém posicionadas em menor energia. Curiosamente, percebe-se que a distância (em energia) entre as ressonâncias π_1^* e π_2^* diminui conforme estica-se a ligação C–N, fato este já esperado uma vez que o deslocamento da ligação separa a molécula nos radicais CN e NH_2 . Portanto, o grupo ciano passaria a recuperar sua simetria e decorrente degenerescência dos estados π^* . Sobretudo, nota-se que o aumento da distância de ligação acarreta na estabilização do

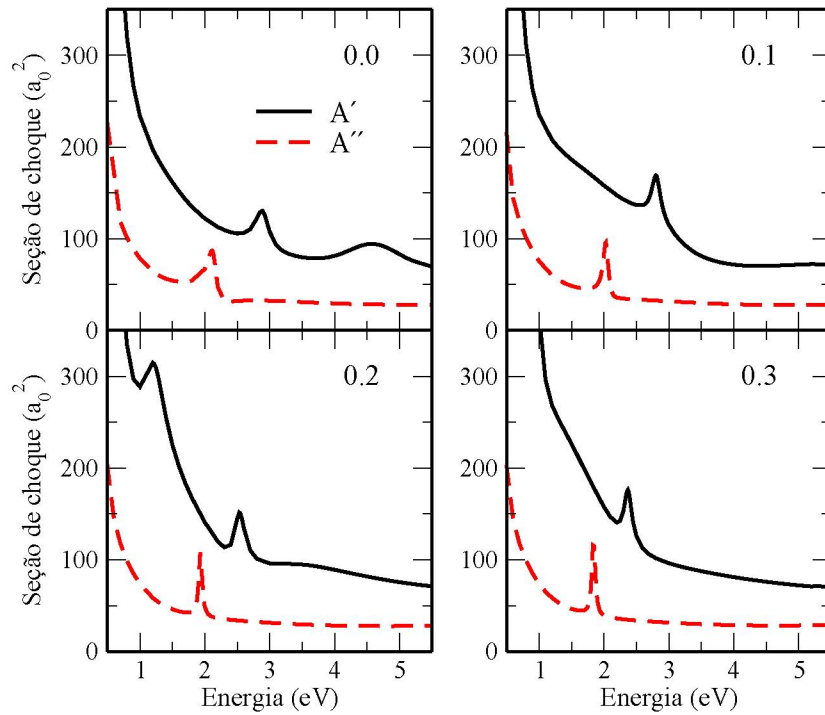


Figura 3.7: Decomposição por simetria da seção de choque elástica obtida para a cianamida em sua geometria de equilíbrio (painel superior esquerdo) e para os estiramentos da ligação C–N em 0,1 Å, 0,2 Å e 0,3 Å.

estado σ_{CN}^* a tal ponto que esta ressonância torna-se um estado ligado do ânion² a partir do estiramento de +0,4 Å. Além disso, o decréscimo da largura deste estado é indicativo do aumento de seu tempo de vida. Isto contrasta com os resultados reportados por Wang *et al.* [47], uma vez que os autores concluíram que o estiramento da ligação simples C–N da cianamida seria responsável por tornar a ressonância π_1^* (A'') em um estado ligado. Evidentemente, o presente trabalho não corrobora esta afirmação posto que observa-se apenas uma leve queda na energia de ambos os estados do ânion π^* , o que, por sua vez, soma-se à presente argumentação acerca dos resultados equivocados de Wang *et al.*

Adicionalmente, realizamos cálculos de estrutura eletrônica a nível MP2 com o mesmo conjunto de base utilizado na otimização da geometria de equilíbrio (aug-cc-pVDZ) para obter a energia total para cada uma das geometrias estiradas. Logo, as curvas de energia potencial (PECs³) dos estados do ânion são construídas a partir de:

$$\text{PEC}_{\text{ânion}}(\Delta R_{\text{C-N}}) = E_{\text{res}}(\Delta R_{\text{C-N}}) + E_{\text{neutro}}(\Delta R_{\text{C-N}}) - E(\Delta R_{\text{C-N}} = 0),$$

onde soma-se a energia da ressonância, E_{res} , à PEC da molécula neutra, sendo esta dada através da diferença entre a energia total do alvo na geometria de equilíbrio, $E(\Delta R_{\text{C-N}} = 0)$, e a energia total do alvo para cada estiramento distinto, $E_{\text{neutro}}(\Delta R_{\text{C-N}})$. A Figura 3.8

²Valores de estado ligado obtidos a partir da diagonalização do Hamiltoniano do sistema.

³Do inglês, *potential energy curves*.

Tabela 3.4: Posição e largura (em parênteses) dos estados do ânion da cianamida frente ao estiramento ΔR_{C-N} da ligação simples C–N. Unidades em eV.

ΔR_{C-N} (Å)	π_1^* (A'')	π_2^* (A')	σ_{CN}^* (A')
0,0	2,11 (0,16)	2,89 (0,25)	4,57 (0,95)
0,1	2,03 (0,09)	2,80	2,80
0,2	1,95 (0,06)	2,53 (0,17)	1,20 (0,33)
0,3	1,83 (0,06)	2,37 (0,18)	0,08 (0,07)
0,4	1,76 (0,07)	2,20 (0,11)	–0,91
0,5	1,70 (0,08)	2,13 (0,11)	–1,72
0,6	1,65 (0,10)	2,03 (0,08)	–2,49

exibe as PECs correspondentes, as quais apresentam-se de duas maneiras distintas. As curvas cheias e segmentadas representam os estados diabáticos, onde o caráter inicial do estado é mantido ao longo do estiramento da coordenada reativa. Caso contrário, os pontos e quadrados em verde e magenta denotam os estados no modelo adiabático, representando os resultados obtidos nos cálculos de espalhamento. A distinção do caráter destes estados foi possível através da visualização dos orbitais de Dyson (equação (2.72) na seção 2.7), os quais são construídos pela sobreposição da função de onda da molécula neutra e a função de onda de N+1 elétrons do ânion.

As curvas dos estados π^* aproximam-se uma da outra, como já discutido anteriormente, e seguem um comportamento paralelo à PEC do neutro, indicando se tratar de estados ditos não-dissociativos (vide Capítulo 1). Além disso, a grande diferença entre a energia em que estas ressonâncias estão posicionadas (2–3 eV) e a energia das estruturas observadas no estudo de DEA [45] associadas à formação dos íons CN^- e NH_2^- (4–9 eV) evidencia que ambas as ressonâncias π^* não seriam os estados responsáveis por desencadear estes canais de dissociação.

Entretanto, o estado σ_{CN}^* sofre uma forte estabilização frente ao estiramento da ligação C–N, exibindo uma PEC de caráter dissociativo bem definido. Com esta ressonância tornando-se um estado ligado a partir do cruzamento com a PEC do estado fundamental neutro, a consequente quebra da ligação C–N acarretaria na formação dos íons CN^- ou NH_2^- . Porém, entende-se que o primeiro fragmento aniônico seria produzido preferencialmente ao segundo devido à grande diferença entre a afinidade eletrônica (AE) deles, onde o radical ciano possui uma alta afinidade de 3,862 eV enquanto para o radical amina esta é de apenas 0,771 eV [82]. Adicionalmente, esta grandeza nos fornece informações acerca do comportamento assintótico das curvas de potencial. Considerando a AE do grupo ciano, espera-se que os estados fundamentais dos fragmentos CN^- e NH_2 sejam formados no limite da curva segmentada vermelha (na legenda, σ_{CN}^*). De modo contrário, o limite assintótico da curva segmentada em verde (na legenda, DBS) deve corresponder aos estados fundamentais dos fragmentos CN e NH_2^- . Por fim, deve haver uma convergência no caso das curvas de potencial nas cores azul e laranja (na legenda, π_1^*

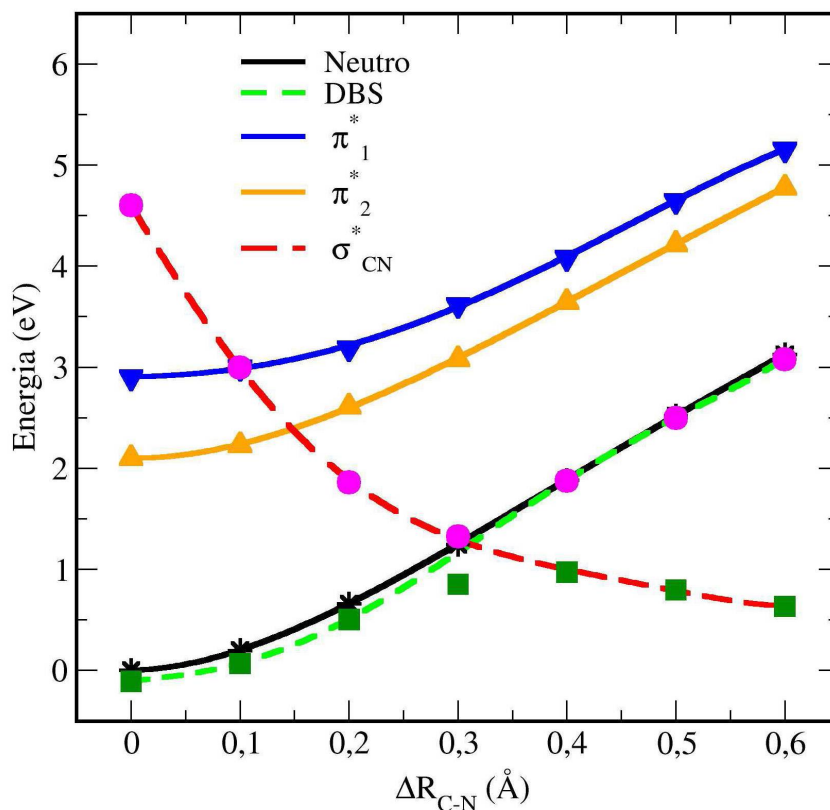


Figura 3.8: Curvas de energia potencial para o estado fundamental neutro e estados do ânion da cianamida em função do desvio ΔR_{C-N} na distância da ligação simples C–N. Os pontos em magenta e os quadrados em verde escuro denotam os resultados obtidos através dos cálculos de espalhamento enquanto as curvas segmentadas em verde claro e vermelho representam os estados diabáticos, os quais mantêm o caráter DBS ou σ_{CN}^* ao longo do estiramento da ligação.

e π_2^*), resultando nos primeiros estados excitados e degenerados do íon CN^- e no estado fundamental do fragmento NH_2 .

Na região em que a curva do estado σ_{CN}^* encontra-se acima da curva do neutro, existe a probabilidade de ejeção do elétron incidente novamente ao contínuo, onde a dinâmica dos núcleos voltaria a se comportar seguindo a PEC do estado fundamental neutro. Portanto, há uma competição entre a ocorrência desse processo com o canal dissociativo e, dessa maneira, a fragmentação irá ocorrer se o tempo de vida da ressonância for suficientemente longo para que os núcleos se estabilizem na geometria do ânion. Isto não se confirma uma vez que esta ressonância apresenta-se através de uma estrutura larga na seção de choque, o que significa um tempo característico curto. Há casos similares onde uma ressonância de maior largura é tida como o estado precursor de uma reação dissociativa, mas as curvas de DEA para estes sistemas [91, 92] exibem seu máximo em energias mais baixas que a energia da ressonância propriamente. Ou seja, o estado σ_{CN}^* da cianamida poderia ser responsável por fragmentos produzidos abaixo de 4,6 eV nas curvas de DEA, porém nenhum sinal foi detectado experimentalmente nessa região. Assim

sendo, um mecanismo direto de dissociação envolvendo apenas a ressonância σ_{CN}^* parece ser ineficiente e os fragmentos observados acima de 5 eV devem advir de reações com possíveis ressonâncias de caroço-excitado.

Ainda sobre a Figura 3.8, é importante notar que há uma interação entre os estados DBS e σ_{CN}^* originando o cruzamento evitado⁴ observado nas respectivas curvas adiabáticas em torno do estiramento de 0,3 Å na ligação C–N. Na região de Franck-Condon, o estado descrito pela curva adiabática inferior (dado pelos quadrados em verde) apresenta caráter de DBS, mas conforme a geometria da molécula é esticada o caráter deste estado altera-se para σ_{CN}^* . Claramente, o mesmo ocorre para o estado adiabático superior (dado pelos círculos em magenta) porém de maneira invertida, ou seja, o caráter σ_{CN}^* modifica-se para DBS.

Eventualmente, outros fragmentos aniônicos são detectados no espectro de DEA da cianamida. Nas simulações de Ásgeirsson *et al.* [46] é prevista a probabilidade de 14% para a eliminação de um átomo de hidrogênio da molécula resultando no íon NHCN^- . Experimentalmente, o espectro de DEA exhibe sinais relativos a eliminação de hidrogênio na faixa de baixas energias em torno de 1 a 4 eV [45]. De modo mais específico, os picos associados posicionam-se em 1,5, 2,5 e 3,0 eV, onde a incerteza na medida é de $\pm 0,2$ eV. Conforme visto anteriormente, é evidente que estas duas últimas energias estão de acordo com a posição das ressonâncias π^* obtidas no presente trabalho para a cianamida (cada qual em 2,11 e 2,89 eV). Sendo assim, a eliminação de hidrogênio nessa região de energia pode ser mediada por um processo ressonante, o qual decai em um canal dissociativo de maneira indireta. Em outras palavras, uma vez que a captura eletrônica ocorra dando origem às ressonâncias π^* , a existência do acoplamento entre os estados $\pi^*/\sigma_{\text{NH}}^*$ induziria a quebra da ligação N–H. Este mecanismo de dissociação indireta já foi proposto anteriormente de maneira análoga para outras moléculas [93, 94]. Todavia, é importante pontuar que a efetividade deste acoplamento requer a condição de que o produto entre cada estado eletrônico com as vibrações nucleares pertença à representação irredutível totalmente simétrica A' . Isto justifica-se devido ao fato do acoplamento misturar estados pertencentes a representações diferentes. Logo, os estados $\pi_1^* (A'')$ e $\sigma_{\text{NH}}^* (A')$ podem se acoplar apenas através de modos vibracionais de simetria a'' e, analogamente, o acoplamento entre os estados $\pi_2^* (A')$ e $\sigma_{\text{NH}}^* (A')$ pode ocorrer por meio de modos vibracionais de simetria a' .

Assinaturas de desidrogenação no espectro de DEA medidas em energias muito baixas (0,5–1,5 eV) são frequentemente associadas à existência de ressonâncias de Feshbach vibracionais (VFRs) advindas do DBS [10, 93, 95]. Este processo é entendido através do acoplamento entre o estado ligado por dipolo e uma ressonância do tipo σ_{NH}^* , o qual origina uma barreira de potencial devido ao cruzamento evitado entre as suas PECs ao longo do estiramento da ligação N–H. A partir disto, a dissociação ocorre pelo

⁴*Avoided crossing*, no inglês.

tunelamento do átomo de hidrogênio, passando da região interna da curva de potencial com caráter DBS para a parte externa de caráter σ_{NH}^* . Entretanto, é visto que este mecanismo pode ser suprimido para algumas moléculas [96–98] que, mesmo contendo a ligação N–H, não apresentam picos de desidrogenação em baixas energias. Curiosamente, este parece o caso para a cianamida, uma vez que não há sinais de eliminação do hidrogênio para energias menores de 1,5 eV [45]. Mas com o intuito de investigar a origem do sinal em 1,5 eV associado ao íon HNCN^- , construiu-se também as PECs da cianamida frente ao estiramento de uma de suas ligações N–H, as quais são apresentadas na Figura 3.9. Estes cálculos foram efetuados em dois níveis de aproximação, MP2 e CCSD(T)⁵, onde permitiu-se que as demais coordenadas fossem mantidas fixas nas posições de equilíbrio ou relaxadas conforme o estiramento [99]. Ainda, tanto nos cálculos do estado fundamental neutro quanto para o estado do ânion, foi empregado o conjunto de base aug-cc-pVDZ com a adição de funções *6s6p* extras centradas em ambos os hidrogênios, sendo os respectivos expoentes gerados a partir de sucessivas divisões pelo fator 4 tal qual procedimento descrito anteriormente na seção 3.1 [84].

Ambos os níveis de teoria exibem PECs de comportamento similar, enquanto o fato de admitir o relaxamento de outros graus de liberdade vibracionais fornece apenas uma leve estabilização na região externa das curvas de potencial. A principal informação obtida aqui é que o estado fundamental do ânion corresponde ao DBS na região de Franck-Condon, mas passa a apresentar caráter dissociativo σ_{NH}^* a partir de 1,5 Å. Por outro lado, este acoplamento entre os dois estados eletrônicos do ânion não gera a barreira de potencial necessária para validar o mecanismo discutido acima. Logo, isto explicaria a ausência de VFRs na cianamida e, conseqüentemente, a não detecção de picos relativos à perda de hidrogênio em energias muito baixas nos estudos de DEA.

Uma outra alternativa para justificar a eliminação de hidrogênio em 1,5 eV seria um processo de dissociação direta mediado pelas ressonâncias σ_{NH}^* . Porém, este mecanismo torna-se improvável dado que estas ressonâncias são bastante largas, indicando um tempo de vida muito curto. Além disso, para moléculas similares que possuem apenas ressonâncias σ_{NH}^* (amônia [96], a exemplo) este canal de DEA também não foi observado nesta região de energia, o que favorece a afirmação discutida acima.

Conseqüentemente, nenhum estado do ânion da cianamida parece ser responsável pela desidrogenação em 1,5 eV, uma vez que tanto o mecanismo direto mediado pelas ressonâncias σ_{NH}^* quanto o processo desencadeado pelo acoplamento DBS/ σ_{NH}^* não corroboram com esse canal dissociativo. Entretanto, Tanzer *et al.* [45] já haviam proposto o envolvimento da DEA para o tautômero carbodiimida, devido a incoerências encontradas entre a energia de aparecimento do ânion e o correspondente limiar (*threshold*) calculado para a reação. Sendo assim, quando consideramos as ressonâncias π^* da carbodiimida obtidas no presente trabalho (1,55 e 1,80 eV) é evidente a proximidade destas com a

⁵Do inglês, *coupled-cluster singles and doubles plus perturbative triples*.

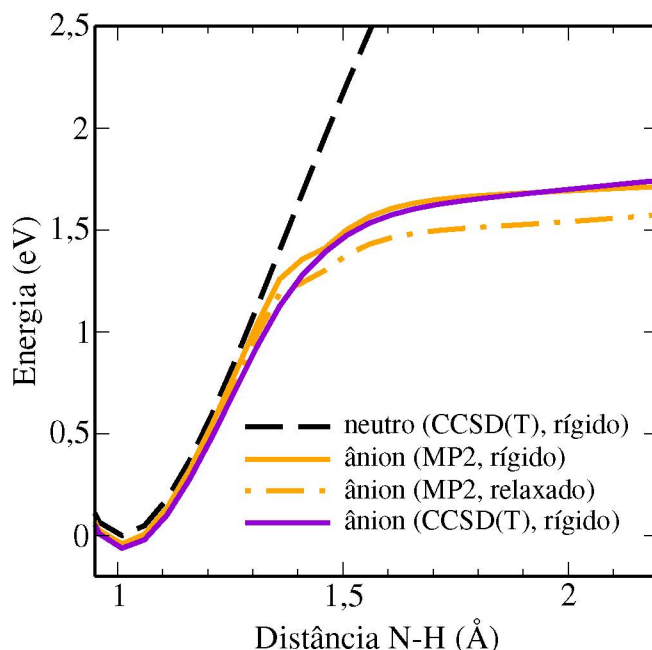


Figura 3.9: Curvas de energia potencial ao longo do estiramento da ligação N–H da cianamida para os estados fundamental neutro e do ânion adiabático. Cálculos realizados em dois níveis, MP2 e CCSD(T), com as demais coordenadas mantidas rígidas ou permitidas relaxar ao longo do estiramento. Gráfico adaptado da Ref. [99].

energia de 1,5 eV associada à eliminação do hidrogênio, indicando então que este processo origina-se pela DEA da carbodiimida.

De maneira esquematizada, na Figura 3.10 apresentamos uma comparação (em unidades arbitrárias) da intensidade experimental de DEA relativa à produção do fragmento HNCN^- e de funções Lorentzianas centradas nas posições das ressonâncias π^* da cianamida e carbodiimida. Esta figura resume o conjunto de análises e afirmações realizadas até o momento acerca dos estados precursores da desidrogenação via DEA, onde faz sentido apenas a comparação entre as energias das estruturas.

Neste contexto, certa discussão torna-se necessária acerca da proporção entre os isômeros e as implicações disto nas seções de choque de DEA. A diferença de energia calculada para os tautômeros é reportada em 0,16 eV, enquanto a razão de carbodiimida para cianamida em condições experimentais (308 K) é de 1:400 [45]. Considerando estas informações, esperava-se que as curvas de formação de íons via DEA para o tautômero carbodiimida fossem de baixa magnitude, de modo que os processos de dissociação da cianamida dominassem as curvas de DEA. Mas, como proposto no presente estudo, observa-se que alguns fragmentos aniônicos advém apenas da contribuição do isômero com menor população, indicando que a raridade com que este se apresenta deve ser compensada por seções de choque de DEA consideravelmente altas. Outro ponto importante foi exibido nas Figuras 3.3 e 3.5, onde é possível identificar que os orbitais virtuais π^* da carbodiimida na geometria de equilíbrio exibem uma contribuição parcial σ_{NH}^* . Por sua vez, isto implica que a ocorrência do acoplamento $\pi^*/\sigma_{\text{NH}}^*$ é muito mais favorável na

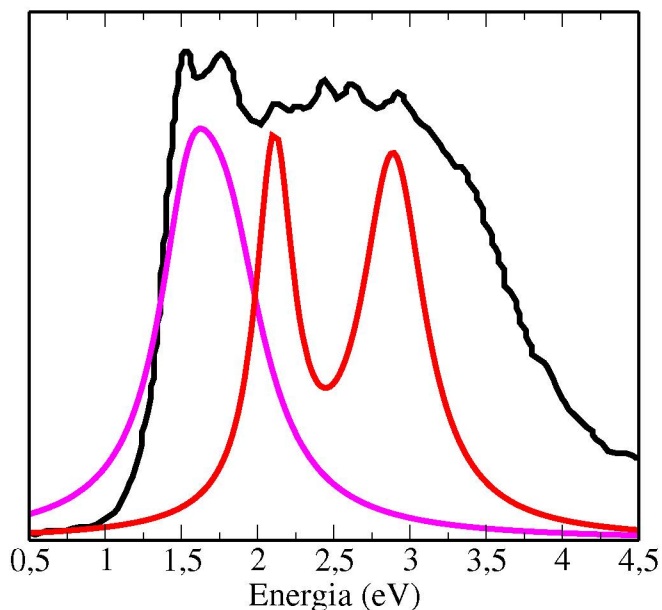


Figura 3.10: Comparação esquemática entre a curva experimental de eliminação do hidrogênio produzindo o íon HNCN^- via DEA (preta) e funções Lorentzianas representando as ressonâncias π^* da cianamida (vermelha) e da carbodiimida (magenta).

conformação da carbodiimida do que na estrutura geométrica da cianamida, sinalizando um mecanismo mais rápido de dissociação através da transferência do elétron capturado no grupo ciano para a região da ligação N–H.

3.4 Microssolvatação

A partir do estudo da cianamida em fase gasosa, uma segunda abordagem a se tratar seria considerá-la em meio aquoso, visando identificar os efeitos desencadeados a partir da interação soluto-solvente. Veja que, por exemplo, grãos de poeira em meio interestelar geralmente possuem um manto de compostos congelados em sua superfície, dos quais destacam-se principalmente moléculas de água. Pensando nisso, torna-se interessante estudar a cianamida microssolvatada com poucas moléculas de água ao seu redor, sendo uma boa aproximação de um sistema mais complexo com muitas moléculas de solvente. Em particular, complexos de cianamida com apenas uma molécula de água foram estudados teoricamente por Chaban [100], onde obtiveram duas estruturas diferentes. Analisando o espectro vibracional destes sistemas, os autores calcularam um aumento ou diminuição na frequência do modo vibracional da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, dependendo do complexo em questão, quando comparada à frequência da cianamida isolada. Nesta seção discutiremos os efeitos da água no espectro de ressonâncias da cianamida, cuja microssolvatação dividiu-se em dois complexos distintos.

As estruturas dos complexos de cianamida apresentados na Figura 3.11 foram geradas por simulações de Monte Carlo implementadas no programa DICE [101], sendo

estas configurações selecionadas a partir do protocolo proposto pelo Dr. Diego F. Pastega durante seu doutoramento [102]. Detalhes acerca deste procedimento encontram-se no Apêndice B. A molécula de água desempenha um papel distinto em cada complexo, atuando como doadora de prótons na ligação de hidrogênio do complexo 1 enquanto assume um papel aceitador de prótons na ligação correspondente do complexo 2.

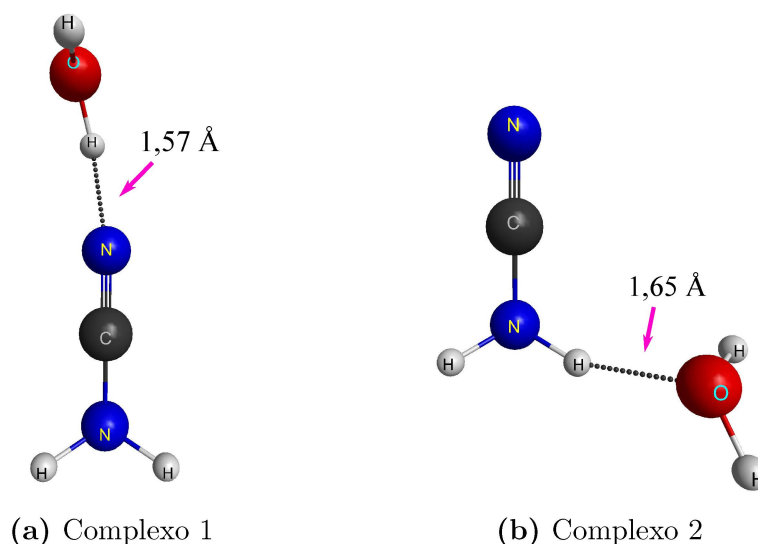


Figura 3.11: Estrutura geométrica da configuração representante do (a) Cluster 1 e (b) Cluster 2.

Para a descrição do alvo, utilizamos o conjunto de funções gaussianas cartesianas $5s5p3d$ na representação dos elétrons de valência do sistema, tal que os expoentes para os átomos de carbono e nitrogênio foram apresentados na Tabela 3.1 enquanto os expoentes para o oxigênio encontram-se na Tabela 3.5. A base $4s/3s$ acrescida de uma função do tipo p foi utilizada para os átomos de hidrogênio (Tabela 3.2). Consequente a esta descrição, o momento de dipolo foi calculado em 7,91 D para o complexo 1 e em 6,68 D para o complexo 2.

Os cálculos de espalhamento foram efetuados com o método SMC implementado com os pseudopotenciais, nos quais os detalhes computacionais apresentados na Seção 3.1 também aplicam-se aos complexos de cianamida. Além disso, optaremos por exibir apenas as seções de choque de transferência de momento (MTCSs), uma vez que o termo $(1 - \cos \theta)$ diminui a contribuição das seções de choque diferenciais em baixos ângulos de espalhamento e assim reduz o efeito do momento de dipolo na magnitude em baixas energias.

Tabela 3.5: Funções de base gaussianas cartesianas do tipo s , p e d para o átomo de oxigênio.

Expoentes do Oxigênio		
s	p	d
16,05878	10,14127	1,698204
5,920242	2,783023	0,455259
1,034907	0,841010	0,146894
0,316843	0,232940	
0,065203	0,052211	

Dois pontos importantes devem ser destacados aqui. O primeiro é que, como visto anteriormente, a descrição da cianamida isolada foi realizada com a adição de um conjunto de funções de base extra para contribuir na descrição adequada do estado ligado por dipolo suportado pela molécula. Entretanto, inicialmente escolhemos não implementar este conjunto de funções mais difusas no caso dos complexos, uma vez que o intuito inicial é distinguir o efeito que a água causa apenas nas ressonâncias de forma. O segundo ponto é que os cálculos anteriores foram efetuados conforme a simetria da cianamida, ou seja, as seções de choque foram obtidas para as duas representações irredutíveis do grupo C_s . Porém, a inclusão da água faz com que o complexo não apresente simetria, impondo que os cálculos devem ser efetuados dentro do grupo pontual C_1 . Considerando estas informações e buscando uma comparação mais justa, realizamos novos cálculos para a cianamida isolada a partir do grupo pontual C_1 .

Na Figura 3.12 apresentamos as seções de choque de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons para a cianamida em fase gasosa e para os dois complexos hidratados, calculadas na aproximação SE. As linhas pontilhadas verticais traçam as posições das ressonâncias do gás de cianamida, obtidas a partir do novo cálculo. Neste caso, as ressonâncias π_1^* e π_2^* localizam-se em 4,8 eV e 5,8 eV, enquanto a estrutura centrada em 6,8 eV é assinatura da ressonância σ^* . Para o complexo 1, as ressonâncias π^* decrescem para as energias de 3,9 e 4,7 eV, mas a ressonância σ^* se mantém na região de 6,7 eV. O complexo 2 exibe duas estruturas centradas em 5,5 e 6,5 eV para os estados π^* e um pico em 7,2 eV referente à ressonância σ^* . Ressalta-se ainda que não encontramos significado físico para os picos exibidos em 1,9 eV e 8,8 eV no complexo 2 e em energia de 2,1 eV no complexo 1.

O comportamento das ressonâncias frente à inclusão da molécula de água pode ser explicado através do caráter da ligação de hidrogênio da mesma com o soluto (cianamida). Alguns estudos [20, 24, 102] indicam que as ressonâncias π^* tendem a sofrer um decréscimo (estabilização) em energia quando a água atua como doadora de prótons na ligação de hidrogênio com o soluto, do contrário há um aumento (desestabilização) na energia da ressonância para o caso da água entrar como aceitadora de prótons na ligação de

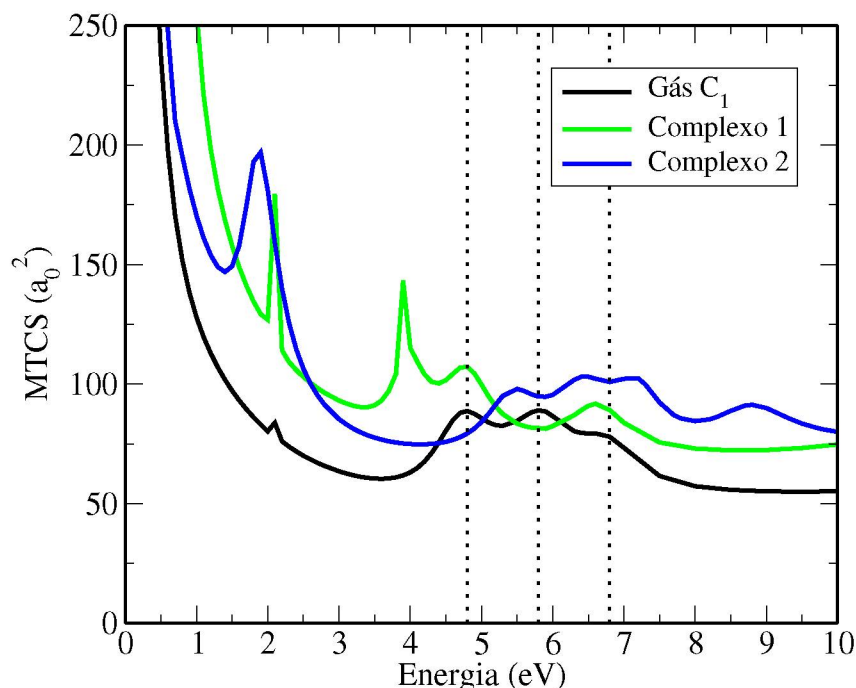


Figura 3.12: Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SE, para o espalhamento elástico de elétrons pela cianamida em fase gasosa e pelos dois complexos hidratados. As linhas pontilhadas verticais indicam as posições das ressonâncias π_1^* , π_2^* e σ_{CN}^* para o gás de cianamida (em ordem crescente de energia).

hidrogênio. Este padrão também é visto para os complexos de água com a cianamida, onde as seções de choque a nível SE já apontam que, se comparadas à cianamida em fase gasosa, as ressonâncias π^* são estabilizadas na presença de água com a configuração do complexo 1 ou são desestabilizadas no complexo 2. Voltaremos a discutir isto mais a frente.

Para os cálculos de espalhamento na aproximação SEP, os parâmetros foram mantidos iguais aos utilizados anteriormente, empregando-se MVOs de carga +4 na representação dos orbitais de partícula e espalhamento e selecionando as configurações a partir do critério de energia com valor de corte 0,14 Hartree. Isto resultou em um total de 14360 configurações para o gás de cianamida, considerando acoplamento de spin singleto e tripleto. Ademais, buscando uma descrição proporcional para os sistemas hidratados, estes foram descritos aplicando-se as mesmas especificações citadas, o que forneceu um total de 20737 e 26383 configurações para os complexos 1 e 2, respectivamente.

As seções de choque de transferência de momento a nível SEP são apresentadas na Figura 3.13, enquanto na Tabela 3.6 comparam-se as energias em que as ressonâncias posicionam-se para o gás e ambos os complexos da cianamida. Para o gás de cianamida na simetria C_1 as ressonâncias estão destacadas pelas linhas pontilhadas verticais no gráfico, dispostas nas energias de 2,15, 3,02 e 4,34 eV. Perceba que estas posições encontram-se em energias bastante próximas dos estados obtidos no cálculo anterior para o gás de cianamida na simetria C_s (2,11, 2,89 e 4,57 eV), tal que isto indica uma descrição similar

da polarização. Outra questão a se atentar são as estruturas em baixas energias de incidência que surgem de maneira sistemática para os complexos hidratados e até mesmo para a cianamida-gás, mas novamente tratam-se de estruturas não físicas.

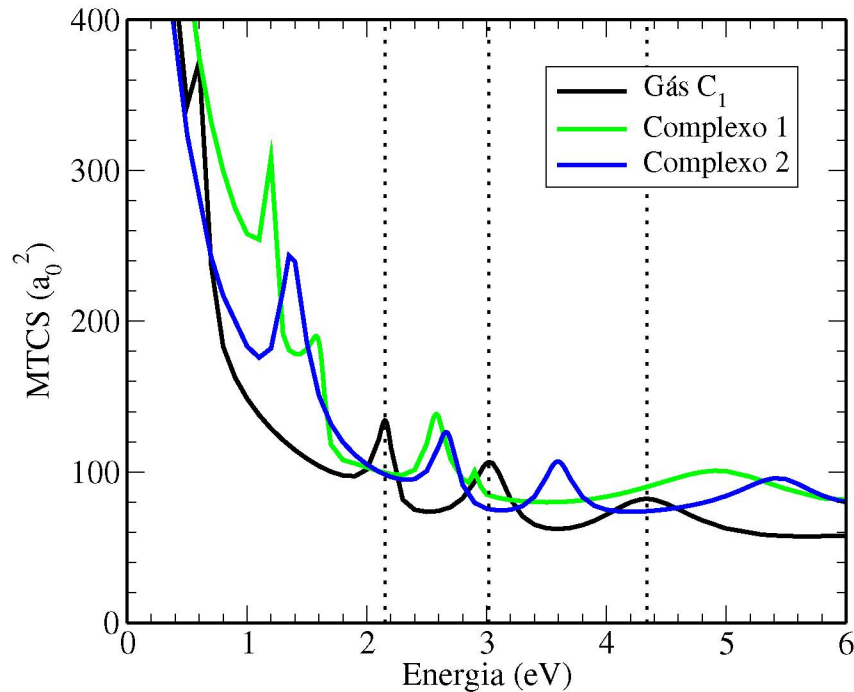


Figura 3.13: Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SEP, para o espalhamento elástico de elétrons pela cianamida em fase gasosa e pelos dois complexos hidratados. As linhas pontilhadas verticais indicam as posições das ressonâncias π_1^* , π_2^* e σ_{CN}^* para o gás de cianamida (em ordem crescente de energia).

Tabela 3.6: Posição em energia das ressonâncias de forma da cianamida em fase gasosa e para os complexos 1 e 2. Os novos resultados da cianamida isolada obtidos na simetria C_1 são comparados ainda com o cálculo anterior efetuado na simetria C_s . Unidades em eV.

	SE			SEP		
	π_1^*	π_2^*	σ_{CN}^*	π_1^*	π_2^*	σ_{CN}^*
Gás (C_s)	4,73	5,70	6,98	2,11	2,89	4,57
Gás (C_1)	4,8	5,8	6,8	2,15	3,02	4,34
Complexo 1	3,9	4,7	6,7	1,58	2,58	4,9
Complexo 2	5,5	6,5	7,2	2,66	3,60	5,4

Como esperado, se comparadas com a cianamida em fase gasosa, as ressonâncias π^* do complexo 1 se estabilizaram para energias menores de 1,58 e 2,58 eV enquanto as correspondentes do complexo 2 são observadas em energias maiores de 2,66 e 3,60 eV. Interessante notar que a diferença de aproximadamente 1 eV entre os estados π_1^* e π_2^* exibidos para o gás se mantém no caso da cianamida hidratada, onde tanto a estabilização

quanto a desestabilização destes estados ocorre com um intervalo médio de 0,5 eV. Portanto, ambas as ressonâncias apresentam um comportamento praticamente rígido frente à influência da água. Contudo, o mesmo não é visto para as ressonâncias σ_{CN}^* , que em ambos os complexos 1 e 2 são identificadas em energias maiores (4,9 e 5,4 eV) do que o estado correspondente da cianamida-gás (4,34 eV).

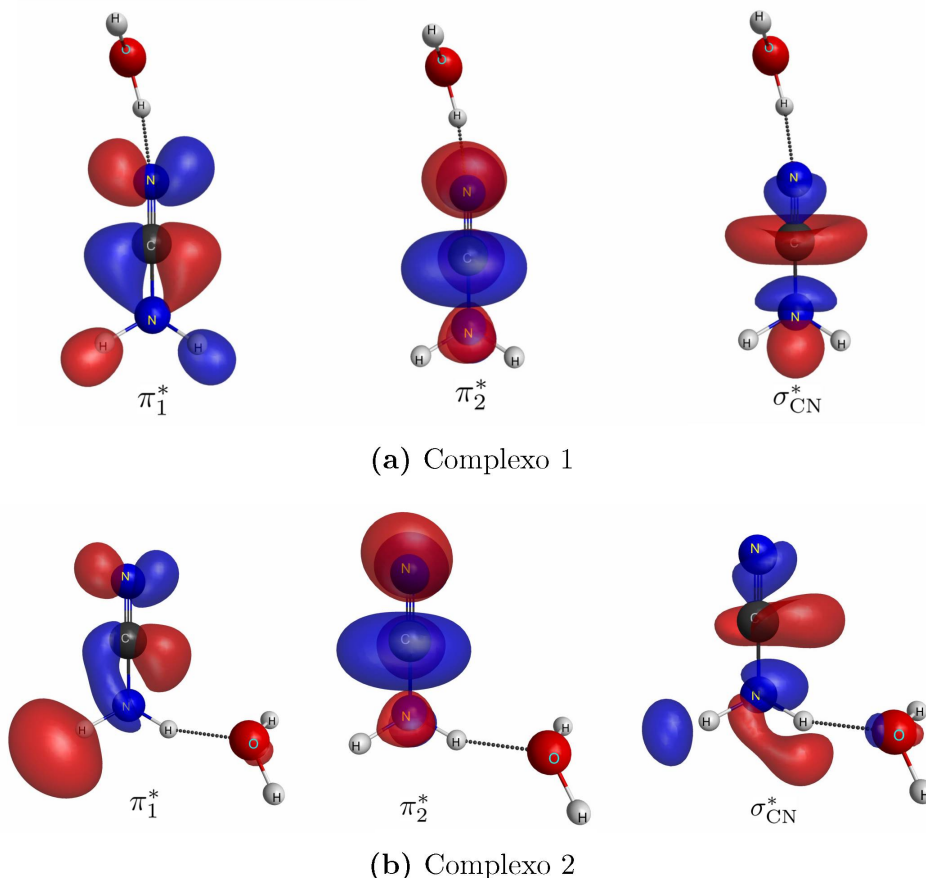


Figura 3.14: Representação gráfica dos LUMOs dos complexos 1 e 2 da cianamida com uma molécula de água.

Em busca de informações adicionais que justifiquem tal comportamento, é de interesse analisar a influência da ligação de hidrogênio entre a água e a cianamida para com os orbitais virtuais do sistema, especificamente aqueles associados às ressonâncias de forma. Portanto, na Figura 3.14 são apresentados os LUMOs de caráter π^* e σ_{CN}^* dos complexos 1 e 2 da cianamida+água, obtidos através de cálculos a nível Hartree-Fock com a base 6-31G(*d*). Em comparação aos orbitais virtuais do gás de cianamida (Figura 3.3), é evidente que a forma dos LUMOs do complexo 1 se mantém muito semelhante aos correspondentes do soluto. Entretanto, no caso do complexo 2, os LUMOs sofrem certa distorção devido à molécula de água. Este efeito é visto principalmente no orbital de caráter σ_{CN}^* , encontrando-se mais distendido do que o correspondente do gás, com uma parcela de sua densidade eletrônica localizada nos hidrogênios da cianamida e estendendo-se à água. Em princípio, a energia desses

orbitais virtuais (VOEs) de valência, pelo teorema de Koopmans, seria equivalente a energia necessária para ocasionar o aprisionamento temporário do elétron incidente. Na prática, os valores VOEs não são diretamente compatíveis com as posições experimentais das ressonâncias, tal que comumente são utilizadas relações de escala, como discutido anteriormente na seção 3.2. Todavia, o maior interesse aqui é identificar o comportamento de estabilização/desestabilização na energia desses orbitais vazios frente à influência da molécula de água, o que fornece uma previsão para o padrão das ressonâncias. Sendo assim, primeiramente, os LUMOs de caráter π^* da cianamida isolada apresentam-se com energias de 5,37 e 6,68 eV, respectivamente. Quando a água entra como doadora de prótons no complexo 1, há um decréscimo na energia destes orbitais desocupados para os respectivos valores de 4,56 e 5,68 eV. Em contrapartida, um acréscimo de energia é visto para os orbitais vazios do complexo 2, passando para 5,93 e 7,39 eV. Consequentemente, este resultado corrobora com a estabilização ou desestabilização das ressonâncias π^* identificada nas seções de choque dos complexos 1 e 2, respectivamente. Veja ainda que a diferença de energia entre os orbitais do complexo 1 com os correspondentes do gás de cianamida é maior do que para o caso dos orbitais do complexo 2, o que poderia justificar o porquê visualizamos, principalmente nas ICSs da aproximação SE, um efeito de estabilização nos estados π^* do complexo 1 maior do que o efeito da água desestabilizando estes estados no complexo 2. Contudo, é importante notar que a mesma concordância não é vista no caso do orbital virtual de caráter σ_{CN}^* , o qual possui energia equivalente a 10,33 eV tanto na cianamida isolada quanto no complexo 2, mas é calculada em 9,72 eV para o complexo 1. Ou seja, seguindo a lógica anterior, esperaria-se o efeito de estabilização da ressonância σ_{CN}^* no complexo 1, enquanto a posição deste estado não seria afetada para o complexo 2. Entretanto, este comportamento não é validado pelos resultados obtidos através das seções de choque, onde nota-se que apenas a ressonância do complexo 1 nos cálculos da aproximação SE segue este padrão previsto (leve estabilização).

De maneira alternativa, segundo proposto por Freitas *et al.* [20], a relação entre o papel da água na ligação de hidrogênio do complexo e a estabilização/desestabilização das ressonâncias do sistema microssolvatado pode ser entendida através de uma análise da carga de Mulliken. Intuitivamente, se a água atua como doadora de prótons ao soluto, este apresentará carga positiva e o potencial sentido pelo elétron incidente será mais atrativo. Disto decorre a estabilização da ressonância. Em contrapartida, quando o papel da água é de aceitadora de prótons, a carga do soluto será negativa de maneira que o elétron incidente sentirá um potencial mais repulsivo, acarretando na desestabilização da ressonância. Isto é ilustrado na Figura 3.15 com a comparação entre a densidade eletrônica da cianamida isolada e as correspondentes dos complexos 1 e 2, obtidas conforme descrição do sistema a nível Hartree-Fock empregando-se funções de base $5s5p3d$ e pseudopotenciais, tal como discutido anteriormente. A influência da água no complexo 1 faz com que a densidade de carga na região da molécula de cianamida (localidade das ressonâncias) seja

majoritariamente positiva. De maneira oposta, a carga torna-se mais negativa na região do soluto no complexo 2.

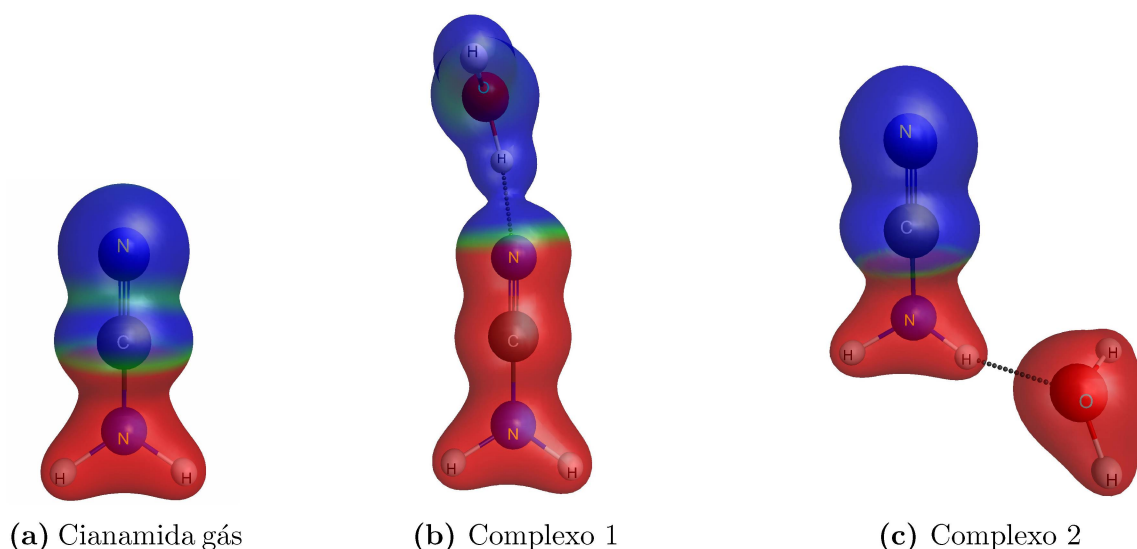


Figura 3.15: Representação da densidade de carga da (a) cianamida isolada e do (b) complexo 1 e (c) complexo 2 de água+cianamida. A escala de cores define o vermelho como carga positiva, azul indica carga negativa e verde descreve carga nula.

A fim de determinar especificamente as cargas de Mulliken na cianamida dos complexos hidratados, efetuamos cálculos de estrutura eletrônica a nível MP2 empregando um conjunto de base mais compacto, sendo este 6-31G(*d*). Resultante a isto, a carga (em unidades atômicas) da molécula de cianamida no complexo 1 é de +0,026, enquanto o soluto do complexo 2 revela uma carga de −0,044. Portanto, o sinal positivo/negativo das cargas do soluto corrobora com o comportamento das ressonâncias π^* observado nas seções de choque, bem como proposto na literatura. Entretanto o estado σ_{CN}^* não segue este mesmo padrão, cuja energia é desestabilizada em ambos os complexos. Veja que isto vai de maneira contrária ao comportamento identificado para este estado na aproximação SE, onde praticamente não houve alteração de energia. Alguns estudos com moléculas microssolvatadas que contém ressonâncias σ^* observaram poucas flutuações de energia para este estado do ânion, mas nenhuma resposta conclusiva acerca do comportamento esperado foi obtida até o momento [102–104]. Ainda assim, este resultado pode indicar alguma imprecisão no procedimento de inclusão da polarização nos cálculos, tal que ainda não é estabelecido um consenso da maneira mais adequada de fazer isso. Portanto, novos cálculos podem ser realizados de modo a testar outras formas de incluir os efeitos de polarização.

De maneira a ilustrar as informações obtidas, na Figura 3.16 exibimos um diagrama de energia para as ressonâncias obtidas para os complexos 1 e 2 em comparação às correspondentes do gás de cianamida.

Adicionalmente, realizando um fit de funções Lorentzianas nas seções de choque é

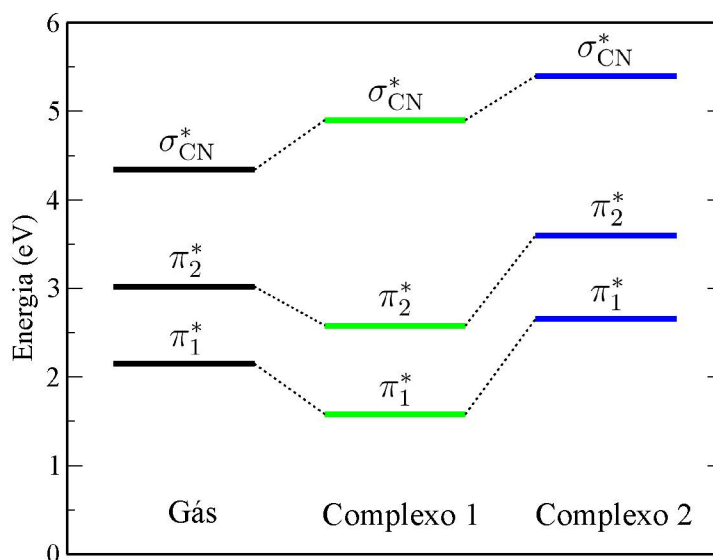


Figura 3.16: Diagrama de energia referente ao espectro de ressonâncias para o gás de cianamida e para os complexos 1 e 2, cujos valores representam as estruturas identificadas nas seções de choque.

possível obter as larguras das ressonâncias, intimamente relacionadas ao tempo de vida dos estados. Sendo assim, a ressonância π_1^* apresenta largura de 0,14 eV para a cianamida-gás, mas passa para as larguras de 0,15 eV no complexo 1 e 0,18 eV no complexo 2. Para a ressonância π_2^* , esta exibe largura de 0,25 eV no gás de cianamida, cujo valor altera-se para 0,16 eV no complexo 1 e 0,23 eV no complexo 2. Por fim, distinguiu-se uma largura de 0,68 eV para o estado σ_{CN}^* no gás, enquanto os valores de 1,07 e 0,74 eV são observados respectivamente nos complexos 1 e 2. Veja que as larguras de ambos estados π_1^* e σ_{CN}^* aumentaram (mais para o segundo) para o caso dos complexos de cianamida com uma molécula de água, isto indica que o tempo de vida característico destas ressonâncias diminuiu com a influência da água. Em contrapartida, houve um decréscimo na largura do estado π_2^* na cianamida microssolvatada, sugerindo um maior tempo de vida.

Estas informações fornecem um indício de que a influência da ligação de hidrogênio da água com a molécula de cianamida não afeta apenas a posição dos seus estados ressonantes, mas também o tempo característico associado a estes. Isto, por sua vez, conecta-se às rotas de dissociação da molécula em meio aquoso, tal que estados ressonantes que desencadeiam a quebra de ligações da molécula em fase gasosa agora podem apresentar um tempo mais curto frente ao tempo necessário para estabilizar os núcleos do ânion, aumentando a probabilidade de ejeção do elétron extra e suprimindo este canal dissociativo. Igualmente, o caso contrário a este também pode ocorrer, onde um aumento no tempo característico do estado ressonante significaria uma maior probabilidade de sobrevivência frente ao processo de autoionização, favorecendo a fragmentação do sistema.

Dito isto, foi iniciada (ainda em andamento) uma primeira tentativa de análise das rotas de dissociação na cianamida microssolvatada, de maneira equivalente à aplicada

anteriormente no caso da molécula em meio gasoso. Alguns questionamentos pertinentes surgem e devem ser levados em conta, tal como a seleção da ligação a ser esticada a partir da posição de equilíbrio e a maneira adequada de se fazer isso. De fato, a complexidade do problema acresce neste caso, mas como um primeiro teste escolhemos esticar a ligação simples C–N da cianamida no complexo 1 enquanto tanto os demais átomos do soluto quanto a molécula de água são mantidos fixos nas posições (distâncias e ângulos) iniciais do complexo. Na Figura 3.17 são exibidas as MTCSs para o estiramento de 0,1 Å, 0,2 Å e 0,3 Å na ligação C–N da cianamida no complexo 1.

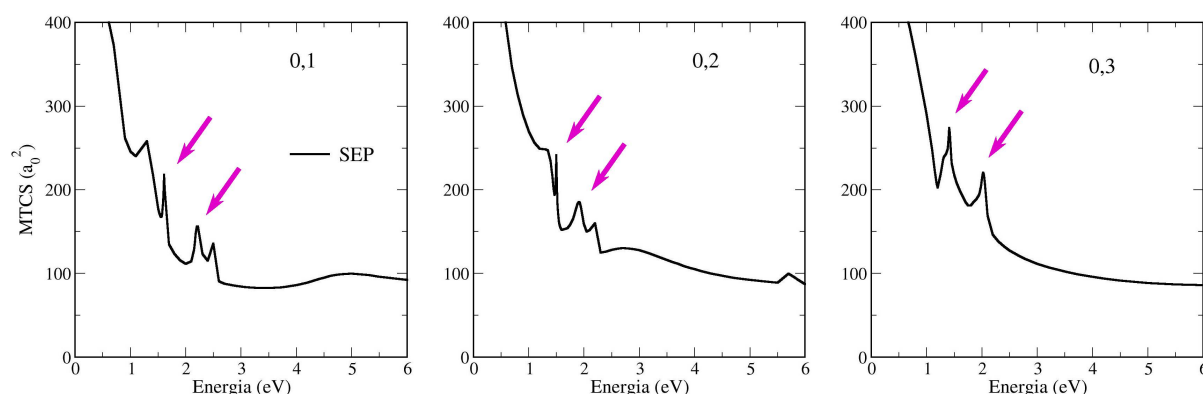


Figura 3.17: Seção de choque de transferência de momento, na aproximação SEP, para o espalhamento elástico de elétrons pelo complexo 1 de cianamida para diferentes distâncias da ligação simples C–N. As setas indicam as assinaturas das ressonâncias π^* .

De mesma maneira como no caso do gás de cianamida, veja que agora a ressonância σ^* também apresenta tendência de se estabilizar em energia conforme a ligação é esticada. Entretanto, deve-se lembrar que os estados precursores da desidrogenação na cianamida no gás são as ressonâncias π^* . Uma análise acerca dos pseudoestados obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons e das autofases relativas às seções de choque, é possível distinguir as estruturas ressonantes das estruturas não físicas. Sendo assim, para o estiramento de 0,1 Å identifica-se a ressonância π_1^* em 1,6 eV enquanto o estado π_2^* localiza-se em 2,2 eV. Para o estiramento de 0,2 Å, estes estados são observados nas energias de 1,5 eV (π_1^*) e 2,0 eV (π_2^*). Enfim para o estiramento de 0,3 Å, as ressonâncias estão dispostas em 1,4 eV (π_1^*) e 1,8 eV (π_2^*). Consequentemente, há uma estabilização razoável na energia destes estados frente ao estiramento da ligação. Além disso, de maneira qualitativa, é evidente que as larguras das ressonâncias π^* diminuem, principalmente para o estado π_1^* , que se mostra como uma estrutura muito fina na MTCS. Isto, por sua vez, pode indicar que o tempo de vida do estado aumenta significativamente, favorecendo o canal de fragmentação de forma preferencial ao canal de autoionização.

Entretanto veja que, como discutido no capítulo 1 (Introdução), grande parte dos estudos de DEA por biomoléculas em meio aquoso (ou microssolvatadas) mostram que a água apresenta o efeito de suprimir certos canais dissociativos do sistema, principalmente

o processo responsável pela desidrogenação do ânion. Embora estudos teóricos também tenham observado modificações (estabilização) nos parâmetros das ressonâncias (energia e largura) na presença de água [22, 24, 26], este não é o único aspecto a ser levado em conta para uma descrição adequada. Isto pois resultados experimentais demonstram que processos pós-interação têm grande importância para o entendimento da maior dificuldade de fragmentação, tal qual nos casos da uracila microssolvatada [27] ou o nimorazol hidratado [105]. A exemplo da uracila em meio aquoso, a justificativa proposta para a supressão do canal de DEA para a perda de hidrogênio do sistema é de que a captura do elétron acarreta na vibração da ligação N–H, a qual seria quebrada no caso da uracila isolada. Porém, a energia cinética deste movimento vibracional é rapidamente transferida para o solvente (água), que a redistribui e estabiliza o ânion. Consequentemente, a dissipação de energia impede a quebra da ligação N–H, suprimindo esta reação dissociativa. Portanto, um tratamento explícito do meio aquoso é essencial para a correta descrição do processo de DEA. A partir disto, se faz necessária a aplicação de diferentes abordagens, buscando a mais adequada para o correto tratamento da cianamida microssolvatada em água.

CAPÍTULO 4

Nitrilas

As nitrilas (ou cianetos) são reconhecidas como moléculas prebióticas [33], com alta importância na astrofísica e astroquímica [30–32]. Entretanto, grande parte destes compostos são conhecidos pela alta toxicidade ao organismo animal, causando problemas de saúde potencialmente letais através do bloqueio da cadeia de respiração celular [106]. Apesar de certas bactérias e fungos produzirem estes compostos, grande parte da concentração destes no meio se deve essencialmente às atividades humanas, uma vez que estas substâncias são extensivamente utilizadas no campo industrial. Disto decorre a necessidade em se buscar meios de remoção e degradação dos cianetos [107, 108].

Neste capítulo serão apresentados os resultados de seções de choque elásticas para o espalhamento de elétrons de baixa energia pelo conjunto de quatro moléculas nitrogenadas: cianeto de hidrogênio, acetonitrila, acrilonitrila e benzonitrila. Os cálculos foram efetuados a partir do método Schwinger multicanal utilizando-se pseudopotenciais, enquanto cálculos de estrutura eletrônica foram realizados de modo a enriquecer a análise dos fenômenos envolvidos. Especialmente para a acetonitrila, ainda avaliamos possíveis rotas de dissociação do sistema desencadeadas através das ressonâncias de forma identificadas. Portanto, a primeira seção do presente capítulo conta com a descrição e discussão dos resultados referentes à acetonitrila. Enquanto as seções de choque para as demais nitrilas são apresentadas em conjunto na seção seguinte, a qual foi separada em subseções individuais para cada sistema.

4.1 Resultados - Acetonitrila

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o espalhamento de elétrons por moléculas de acetonitrila (Figura 4.1), a qual pode ser entendida como a substituição do átomo de hidrogênio do HCN por um grupo metil (CH_3). Dessa maneira, espera-se observar o efeito de metilação atuando na ressonância, causando sua desestabilização em energia devido ao caráter mais “doador” de elétrons do substituinte metil. Ou seja, isto

significa que a região da molécula em que a ressonância se localiza (neste caso, no grupo ciano) concentra uma densidade de carga mais negativa, de modo que o elétron incidente sentirá um potencial mais repulsivo e que acarreta no aumento de energia do estado ressonante.

Estudos acerca da interação de elétrons de baixas energias com a molécula de acetonitrila são encontrados na literatura tanto no âmbito experimental quanto teórico. Ressonâncias do tipo π^* duplamente degenerada, σ^* e de caroço excitado foram identificadas e caracterizadas por Jordan e Burrow [109], Hitchcock *et al.* [110] e Edard *et al.* [111]. Seções de choque elásticas calculadas para o espalhamento de elétrons por acetonitrila foram reportadas por Fujimoto *et al.* [112] com o método da matriz-R e por Maioli e Bettega [90] empregando o método SMCPP. Embora este último seja um estudo efetuado e publicado por nós no ano de 2017, retornamos a este problema no presente trabalho de modo a obter uma descrição mais adequada do estado ressonante (em termos de energia) e uma melhor concordância com os dados experimentais de seções de choque elásticas, reportados recentemente por Zawadzki e Khakoo [113]. Veja ainda que adicionalmente buscamos investigar a relação da ressonância com possíveis rotas de dissociação do sistema. Sendo assim, encontra-se uma série de estudos focados em investigar os subprodutos e mecanismos de fragmentação em experimentos de DEA para a acetonitrila [48, 114–117].

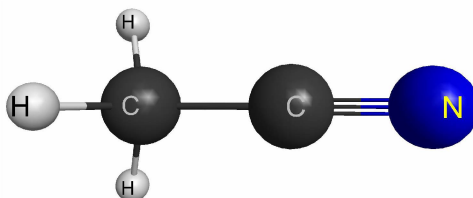


Figura 4.1: Estrutura geométrica do estado fundamental da acetonitrila.

Os cálculos de espalhamento de elétrons aqui apresentados foram efetuados a partir da geometria de equilíbrio da molécula neutra (vide Figura 4.1), sendo esta obtida através de otimização de geometria a nível MP2 com a base aug-cc-pVDZ. A descrição do alvo foi efetuada na aproximação de Hartree-Fock com os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [59] representando os elétrons de caroço e utilizando o conjunto de funções gaussianas cartesianas $5s5p3d$ para os elétrons de valência, cujos expoentes encontram-se na Tabela 3.1. Da mesma maneira, os átomos de hidrogênio foram descritos pela base contraída de Dunning [81] acrescida de uma função do tipo- p , com expoentes e coeficientes listados na Tabela 3.2

O momento de dipolo calculado foi de 4,36 D, o qual mostra-se superestimado em 11% quando comparado ao valor experimental de 3,92 D [82]. Devido ao fato deste dipolo exceder o valor crítico (2,4 D) para o qual é possível o sistema suportar um estado ligado por dipolo, incluímos funções difusas do tipo $4s4p$ no átomo mais próximo da

região positiva do dipolo da molécula de acetonitrila (carbono do grupo metil), tal qual procedimento proposto por Skurski *et al.* [84].

Devido a acetonitrila pertencer ao grupo pontual C_{3v} , os cálculos de espalhamento foram realizados dentro da simetria C_s e, portanto, efetuados para as representações irredutíveis A' e A'' . Na aproximação SEP, foram empregados IVOs [70] enquanto o espaço de configurações foi construído considerando excitações virtuais simples do tipo singlete e tripleto de todos os orbitais ocupados da molécula para os 42 primeiros IVOs, os quais também foram selecionados como orbitais de espalhamento. Este procedimento resultou em 9201 CSFs para a simetria A' e 7858 para a simetria A'' , totalizando em 17059 configurações.

Como o momento de dipolo do alvo produz um potencial de longo alcance, este não é descrito adequadamente através das funções de quadrado integrável (curto alcance) empregadas na expansão da função de onda de espalhamento. Portanto, o procedimento de *Born-closure* foi aplicado designando os valores de l_{SMC} conforme: $l_{\text{SMC}} = 2$ para energias de até 0,7 eV; $l_{\text{SMC}} = 3$ entre 0,8 e 2,5 eV; $l_{\text{SMC}} = 4$ entre 2,6 e 6,8 eV; $l_{\text{SMC}} = 5$ entre 7,0 e 12 eV; $l_{\text{SMC}} = 6$ para 15 eV; $l_{\text{SMC}} = 8$ para 20 eV; e $l_{\text{SMC}} = 10$ para 30 eV.

4.1.1 Seções de choque e ressonâncias

As seções de choque obtidas nas aproximações SE e SEP, para as simetrias A' e A'' , são apresentadas na Figura 4.2. Uma estrutura pronunciada em ambas representações irredutíveis é observada em mesmo valor de energia, a qual caracteriza-se como a ressonância π^* duplamente degenerada da simetria E do grupo original da molécula C_{3v} . Portanto, quando o sistema é tratado dentro do grupo pontual C_s , a degenerescência é de certo modo perdida e o estado ressonante π^* exibe componentes nas duas representações¹. Na aproximação SE a ressonância encontra-se centrada na energia de 4,6 eV, cujo valor decresce para 2,8 eV com a flexibilização da nuvem eletrônica da molécula a nível SEP. Adicionalmente, há a presença de uma estrutura mais larga na seção de choque da simetria A' , posicionada em torno de 7,5 eV na aproximação SEP e possivelmente associada à uma ressonância do tipo σ^* . Devido ao alto momento de dipolo da molécula, ainda espera-se identificar um estado ligado por dipolo. Para tal, a diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons revelou este estado com uma energia de ligação equivalente a -22 meV, sendo previsto em mesma ordem de grandeza ao valor experimental de $-11,5$ meV [118]. Este procedimento também fornece a visualização do orbital difuso associado ao DBS, o qual é exibido na Figura 4.3.

¹Destaca-se que a relação direta entre os grupos é dada por: $A'(C_s) = A_1(C_{3v}) + E(C_{3v})$ e $A''(C_s) = A_2(C_{3v}) + E(C_{3v})$.

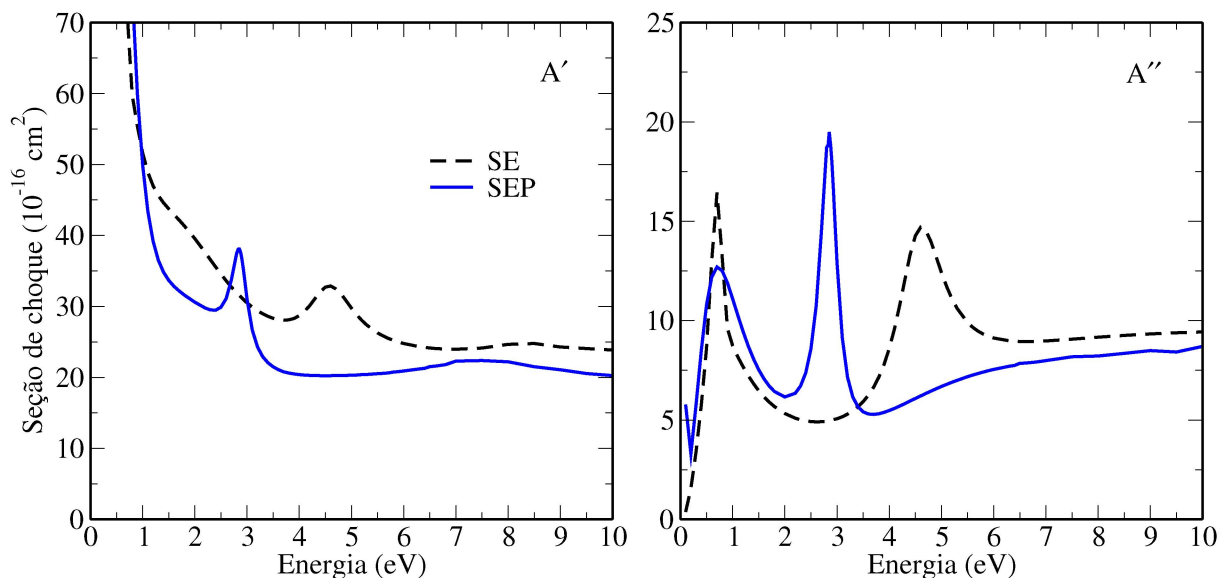


Figura 4.2: Decomposição da seção de choque para o espalhamento elástico de elétrons pela acetonitrila, obtidas nas aproximações SE e SEP para as representações irredutíveis do grupo pontual C_s .

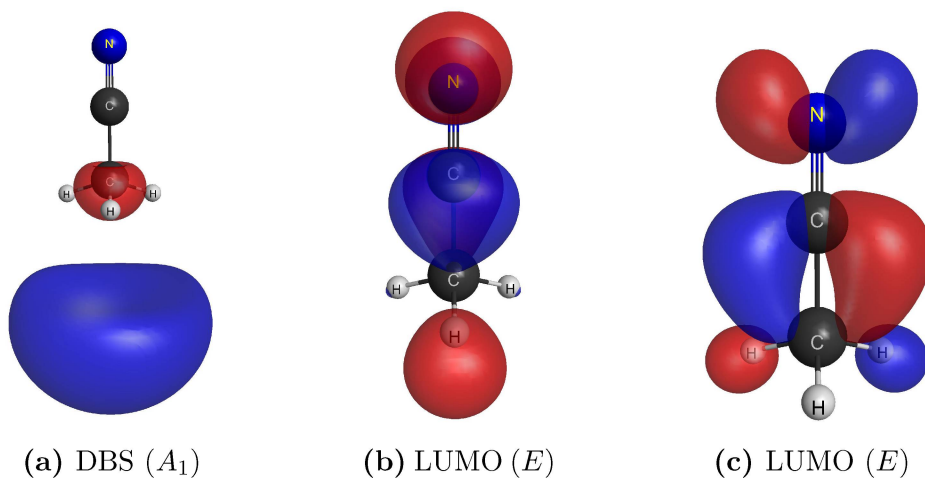


Figura 4.3: Representação gráfica do (a) DBS e (b-c) do LUMO π^* duplamente degenerado da acetonitrila. Simetrias denotadas no grupo original da molécula C_{3v} .

A classificação do caráter π^* da ressonância foi dada a partir da visualização do orbital virtual associado à captura eletrônica, sendo este de baixa energia e centrado na região próxima da molécula. Na Figura 4.3 são mostrados os dois primeiros orbitais desocupados da acetonitrila pertencentes a representação irredutível E do grupo C_{3v} , os quais foram obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica² empregando o conjunto de base 6-31G(d). Apesar de exibirem contribuição nos átomos de hidrogênio, ambos LUMOs estão dispostos perpendicularmente entre si e centrados majoritariamente na ligação $C\equiv N$. Logo, a classificação π^* destes orbitais é evidente tal que podem ser os responsáveis pela

²Otimização de geometria a nível MP2, seguido por cálculo de energia a nível Hartree-Fock.

formação da ressonância de mesmo caráter. Adicionalmente, é possível utilizar a relação de escala [88] aplicada no Capítulo 3 para estimar a energia da ressonância VAE através da energia calculada para o LUMO. Como resultado, obtém-se o valor de 2,0 eV para o estado ressonante π^* , cujo valor é subestimado se comparado ao resultado teórico obtido pela seção de choque (2,8 eV).

Segundo experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica, Jordan e Burrow *et al.* [109] reportam a energia de 2,84 eV para a ressonância π^* enquanto Hitchcock *et al.* [110] identificaram-na em energia de 2,82 eV. Neste último estudo ainda foram identificados sinais mais fracos em 5,7 e 6,8 eV, sendo associados a ressonâncias de forma do tipo σ^* ou a ressonâncias de carço-excitado. Similarmente, através de medidas de espectroscopia por perda de energia de elétrons Edard *et al.* [111] também apontam a existência de duas ressonâncias, em torno de 2,9 e 5,8 eV. Sendo assim, há um excelente acordo entre a ressonância π^* identificada no presente trabalho com os dados experimentais disponíveis na literatura acerca deste estado.

Do ponto de vista teórico, há dois estudos com os quais podemos efetuar comparações. Primeiramente, o espalhamento de elétrons por acetonitrila foi investigado por Fujimoto *et al.* [112] através do método da matriz-R, onde os autores identificam uma estrutura bem definida na seção de choque em 2,38 eV, associando-a à ressonância degenerada π^* . Reportam também a presença de uma ressonância σ^* centrada em 6,28 eV, cujo valor é relativamente compatível com o identificado no presente trabalho. Por fim, os autores ainda observaram uma terceira estrutura em 8,97 eV, sugerida como uma possível ressonância de Feshbach. Em sequência, um estudo publicado anteriormente por nós efetuou cálculos de espalhamento de elétrons para a acetonitrila empregando o método SMC [90], de modo que a ressonância de natureza π^* foi apontada em energia de 2,22 eV e uma estrutura mais larga na seção de choque em torno de 7 eV. Fundamentalmente, este primeiro estudo difere do atual trabalho pela não inclusão de funções extras difusas para descrever o DBS e também nos critérios de polarização adotados, tais como a utilização de MVOs de carga +6 como orbitais de partícula/espalhamento, além de considerar um espaço de configurações menor. Consequentemente, é evidente que a nova abordagem de polarização na aproximação SEP fornece a localização da ressonância π^* em maior concordância com a energia medida para este estado.

Na Figura 4.4 apresentamos as seções de choque integral (ICS) e de transferência de momento (MTCS) calculadas para o espalhamento de elétrons por acetonitrila, obtidas dentro da aproximação SEP e SEP+Born. Inclui-se ainda a seção de choque calculada anteriormente com o método SMC por Maioli e Bettega [90] e a correspondente obtida com a matriz-R por Fujimoto *et al.* [112], ambas a nível SEP sem a correção de Born para o dipolo do alvo. Os dados experimentais reportados para a acetonitrila por Zawadzki e Khakoo [113] também são exibidos na figura.

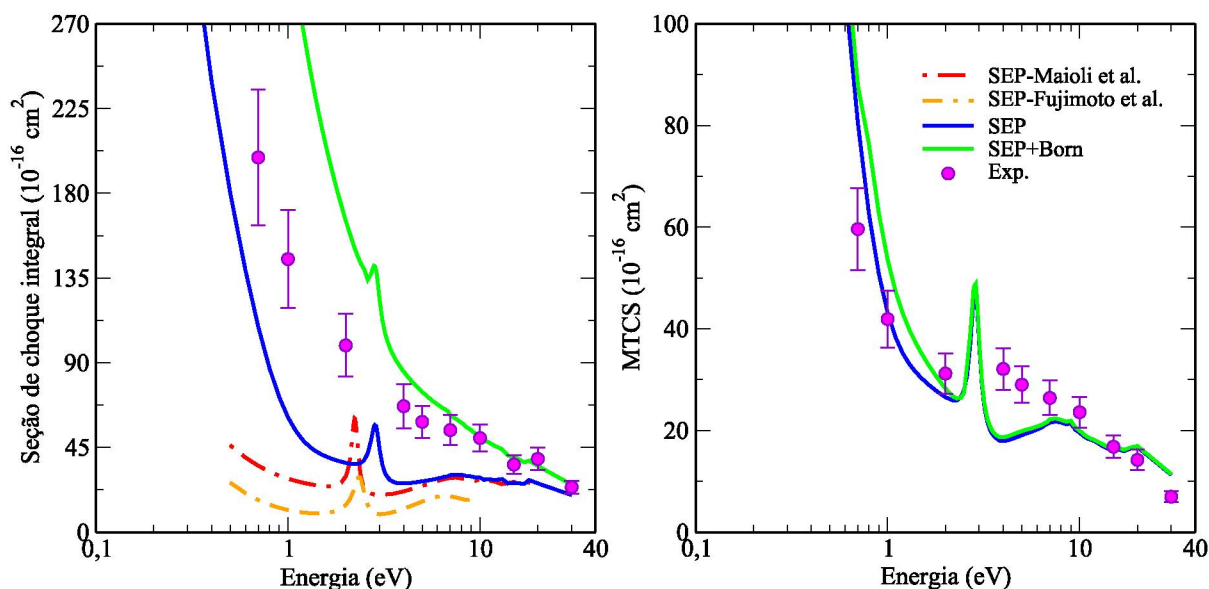


Figura 4.4: Seção de choque integral (painel esquerdo) e de transferência de momento (painel direito) para o espalhamento elástico de elétrons por acetonitrila, nas aproximações SEP e SEP+Born. Inclui-se os resultados teóricos reportados anteriormente com o método SMC [90] e com o método da matriz-R [112], e os dados experimentais disponíveis [113].

Nota-se que o efeito do dipolo acarreta no aumento de magnitude da seção de choque integral, mas não altera a posição em que a ressonância está centralizada. De modo geral, destaca-se a boa concordância entre a ICS, a nível SEP+Born, com os dados experimentais para energias maiores de 7 eV. No caso de energias abaixo deste valor, a seção de choque encontra-se em magnitude acima dos dados experimentais, o que pode ser explicado pelo efeito do dipolo molecular. Esta grandeza afeta a seção de choque integral principalmente em baixas energias de incidência e, adicionalmente, é importante lembrar que o presente cálculo superestima o valor experimental do momento de dipolo da acetonitrila em 11%. Esta argumentação é corroborada através da visualização das seções de choque de transferência de momento, onde um acordo ainda melhor é visto entre o atual resultado teórico e a MTCS experimental de Zawadzki e Khakoo [113]. Esta concordância é obtida pois a contribuição de ângulos de espalhamento muito pequenos (onde o efeito do dipolo é dominante) é praticamente desprezada nas MTCSs. Ainda, é de interesse destacar que o comportamento da MTCS experimental indica uma tendência de crescimento na magnitude entre 2 e 4 eV, região na qual está localizada a ressonância π^* tanto no presente trabalho quanto em medidas de espectroscopia de transmissão eletrônica [109, 110].

Em comparação com as outras duas ICSs teóricas apresentadas, percebe-se que ambas encontram-se em menor magnitude do que a atual seção de choque a nível SEP. Apesar desta diferença, as curvas são bastante semelhantes entre si. A maior discrepância em baixas energias para com a seção de choque obtida anteriormente com o método SMC pode ser justificada, principalmente, pela descrição relativamente diferente do alvo, que agora conta com funções difusas adicionais centradas na região positiva do dipolo

molecular.

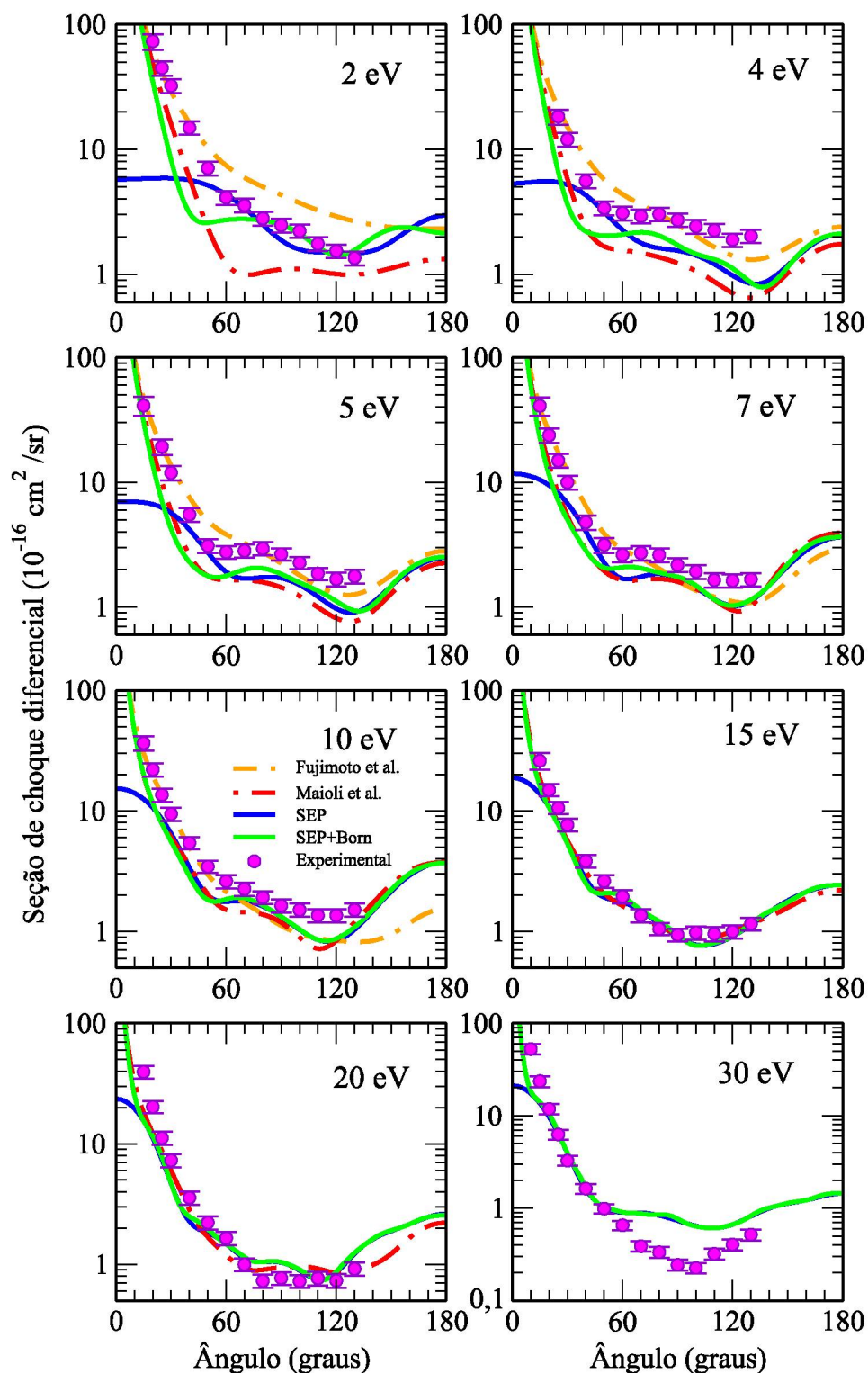


Figura 4.5: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por acetoneitrila, na aproximação SEP e SEP+Born. Compara-se aos dados experimentais [113] e aos resultados teóricos reportados por Maioli e Bettiga [90] com o método SMC a nível SEP+Born e por Fujimoto *et al.* [112] com o método da matriz-R a nível SEP.

As seções de choque diferenciais calculadas na aproximação SEP e SEP+Born para o espalhamento de elétrons por acetonitrila são exibidas na Figura 4.5, englobando energias de 2 a 30 eV. As DCSs teóricas reportadas anteriormente, com os métodos SMC [90] e matriz-R [112], bem como as correspondentes DCSs experimentais [113] encontram-se inseridas em conjunto na figura.

Para as energias de 2 e 4 eV, a seção de choque a nível SEP+Born apresenta magnitude entre as outras duas DCSs teóricas e é compatível com o comportamento dos dados experimentais para ângulos maiores. Mas, na região de ângulos menores que 40°, as DCSs obtidas com a matrix-R exibem melhor concordância com as medidas de Zawadzki e Khakoo. Em 5 e 7 eV, as curvas teóricas tendem a convergir para magnitudes próximas enquanto os resultados obtidos com o SMC descrevem dois mínimos bem definidos em torno de 60° e 120°, sendo este o mesmo padrão apontado nas DCSs experimentais. A partir de 10 eV, os mínimos nas seções de choque são suavizados. Embora acima da energia de ionização da molécula (12,2 eV [82]), uma boa concordância é vista para as energias de 15 e 20 eV, enquanto uma discrepância maior é observada na região de ângulos acima de 50° em 30 eV. De modo geral, há um bom acordo qualitativo entre as DCSs obtidas no presente trabalho com os dados experimentais, embora quantitativamente as DCSs obtidas com o método da matriz-R [112] apresentem uma concordância melhor em algumas energias.

4.1.2 Dissociação

Ao longo dos anos, alguns estudos foram efetuados acerca da captura eletrônica dissociativa da acetonitrila [48, 114, 115, 117]. Dentre estes, ressalta-se aqui os dois trabalhos publicados mais recentemente.

Sailer *et al.* [115] efetuou experimentos de DEA da acetonitrila para energias de até 10 eV e reportou a produção de cinco fragmentos aniônicos após a colisão de elétrons. Os íons observados em maior abundância foram o CH_2CN^- seguido pelo CHCN^- , onde o pico máximo de produção de ambos foi igualmente localizado em 3,2 eV. Os autores atribuíram estes fragmentos à captura do elétron incidente em um orbital molecular, formando um íon negativo temporário. O íon CN^- foi detectado em menor proporção, com uma pequena assinatura em torno de 1,8 eV e uma estrutura mais pronunciada em energias maiores, envolvendo a sobreposição de picos em 7 eV, 8 eV e 9,2 eV.

Similarmente, Li *et al.* [117] concentraram seus experimentos de DEA para a acetonitrila apenas na produção destes mesmos três íons. Para o íon CH_2CN^- estimaram um limiar de energia para sua produção de 2,50 eV, sendo a assinatura máxima dada em 3,52 eV. No caso do íon CHCN^- estimaram um limiar de 1,52 eV, enquanto várias estruturas são observadas, onde a curva conta com um “ombro” em 2 eV e alguns picos finos entre 2,3 e 2,9 eV. Estas estruturas finas, por sua vez, são associadas aos estados

vibracionais da molécula de H_2 , formada após o sistema perder dois hidrogênios formando o íon. Quanto ao fragmento CN^- , os autores identificam uma pequena assinatura em energia estimada de 1,95 eV e uma banda de formação para energias maiores (em 5,12, 6,66 e 8,10 eV), sendo separadas em cinco reações dissociativas diferentes.

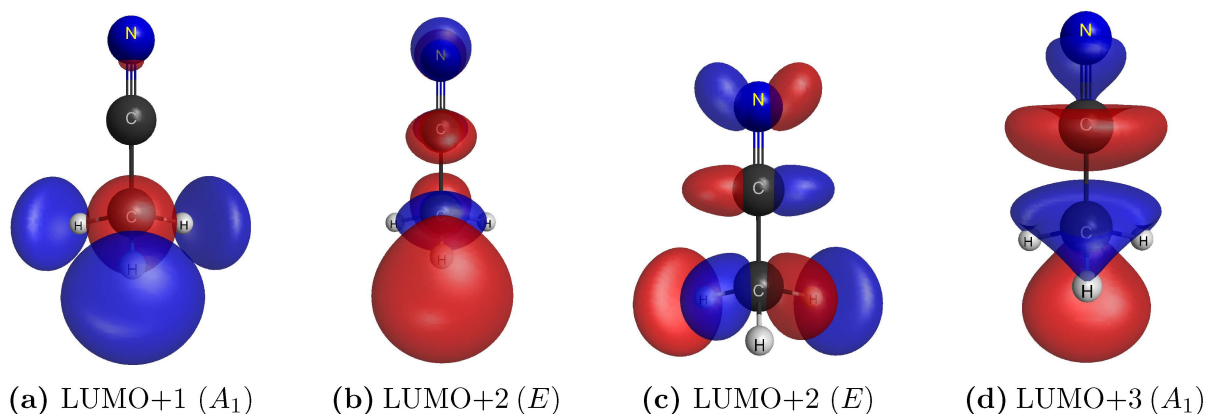


Figura 4.6: Representação gráfica dos orbitais virtuais (a-c) σ_{CH}^* e (d) σ_{CC}^* da acetonitrila. Simetrias denotadas no grupo original da molécula C_{3v} .

Destaca-se que, tal como no capítulo anterior, espera-se que a acetonitrila apresente três ressonâncias de caráter σ_{CH}^* e uma σ_{CC}^* . De fato, estudos experimentais de espectroscopia de transmissão eletrônica identificam assinaturas ressonantes em torno de 5,7 e 6,8 eV, atribuindo-as a estados σ^* [89, 110]. Entretanto, a seção de choque integral exhibe apenas uma estrutura mais larga em energias mais altas ($\sim 7,5$ eV), sem possibilidade de caracterização assertiva na geometria de equilíbrio. Mas estes estados podem ser previstos a partir dos cálculos de estrutura eletrônica com a base 6-31G(*d*) descritos anteriormente, onde é possível identificar os orbitais virtuais σ^* bem definidos tal qual exhibe-se na Figura 4.6.

A partir disto, realizamos uma série de cálculos de espalhamento para configurações onde a ligação C–C da molécula é esticada a partir da distância de equilíbrio $R_{C-C} = 1,47$ Å, enquanto os parâmetros das demais ligações são mantidos fixos. De maneira análoga, os mesmos procedimentos e detalhes computacionais foram empregados para a descrição do sistema e inclusão dos efeitos de polarização para cada geometria distendida. As seções de choque resultantes, apenas para a simetria A' , são apresentadas na Figura 4.7 e a posição das ressonâncias são listadas na Tabela 4.1.

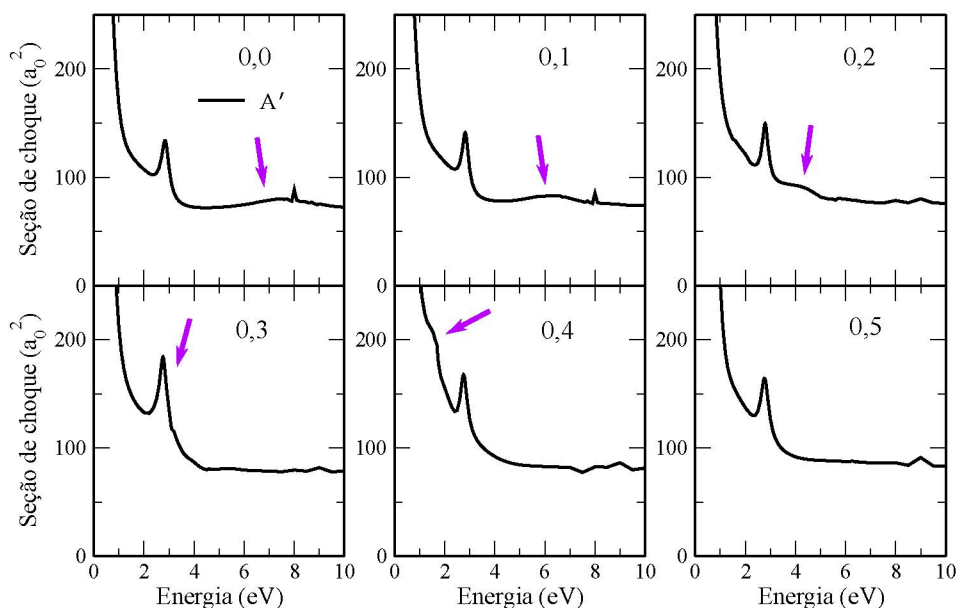


Figura 4.7: Decomposição da seção de choque na simetria A' calculada na aproximação SEP para a geometria de equilíbrio da acetonitrila (0,0) e para cada estiramento ΔR_{C-C} da ligação C–C, onde as setas indicam as posições da ressonância σ^* .

Tabela 4.1: Posição em energia (eV) dos estados do ânion da acetonitrila frente ao estiramento ΔR_{C-C} na ligação C–C.

ΔR_{C-C} (Å)	π^*	σ^*
0,0	2,85	7,5
0,1	2,82	6,4
0,2	2,79	4,7
0,3	2,76	3,0
0,4	2,75	1,6
0,5	2,77	–0,23
0,6	2,78	–0,64

Observa-se que a energia em que se localiza a ressonância π^* é pouco alterada frente ao estiramento da ligação. Em contrapartida, a estrutura larga na seção de choque da molécula em equilíbrio sofre forte estabilização frente ao estiramento da ligação, ao passo que a largura correspondente diminui indicando um tempo de vida maior. Este comportamento ocorre de tal forma que a partir de +0,5 Å esta ressonância σ^* torna-se um estado ligado do ânion. A diagonalização do Hamiltoniano do sistema e a visualização do orbital de Dyson correspondente ao primeiro pseudoestado revela que este estado ligado concentra-se ao longo da ligação CC, indicando caráter σ_{CC}^* .

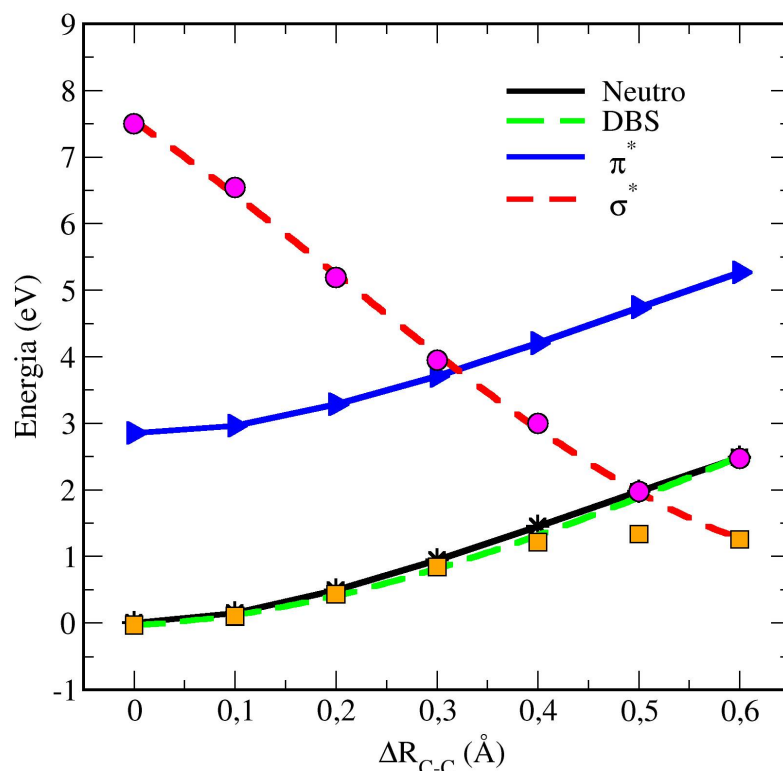


Figura 4.8: Curvas de energia potencial para o estado fundamental neutro e para os estados do ânion da acetonitrila frente ao deslocamento ΔR_{C-C} na distância da ligação C–C. Círculos na cor magenta e quadrados na cor laranja representam os resultados obtidos através das seções de choque calculadas. As curvas segmentadas denotam os estados diabáticos.

A construção das curvas de energia potencial do estado fundamental da molécula neutra e dos estados do ânion frente ao estiramento da ligação C–C, exibidas na Figura 4.8, evidencia o comportamento não dissociativo da ressonância π^* e o caráter dissociativo do estado σ_{CC}^* .

Com a formação da ressonância σ_{CC}^* , a PEC correspondente passa a ditar a dinâmica dos núcleos buscando a estabilidade na geometria do ânion. A probabilidade de autoionização do elétron incidente existe na região em que a curva do estado σ_{CC}^* encontra-se acima da PEC do neutro, nesse caso o elétron será ejetado novamente ao contínuo e a dinâmica nuclear da molécula volta à curva do neutro. Entretanto, a competição entre os canais de autoionização e dissociação depende do tempo de vida do estado do ânion em questão, o qual necessita ser suficientemente longo para que o ânion estabilize. Como observado, a estrutura associada à ressonância σ_{CC}^* nas seções de choque demonstra uma largura grande (cerca de 1,9 eV na geometria de equilíbrio), o que acarreta um tempo de vida muito curto. Sendo assim, apesar do fragmento CN^- ter assinaturas de formação na DEA da acetonitrila em energias altas e compatíveis com a ressonância σ_{CC}^* , um processo de dissociação direto desencadeado por este estado parece ser pouco provável. Ainda que este não seja descartado, o processo de fragmentação deve

ter maior contribuição de ressonâncias de caroço excitado nesta região de altas energias.

As curvas de DEA experimentais para a acetonitrila ainda exibem um baixo sinal de produção do íon CN^- entre 1,8–1,95 eV [115, 117]. Embora esta energia esteja pouco abaixo da ressonância π^* , este canal dissociativo pode ocorrer devido ao acoplamento entre os estados $\pi^*/\sigma_{\text{CC}}^*$, indicado pelo cruzamento das curvas diabáticas na Figura 4.8. Ou seja, o elétron incidente pode ser transferido do orbital π^* para o orbital σ_{CC}^* , acarretando na quebra da ligação C–C e produção do fragmento CN^- (devido a alta afinidade eletrônica do ciano). Lembrando ainda que o acoplamento entre estados de simetrias distintas requer que o produto entre os estados eletrônico e vibracional deva pertencer à representação irreduzível totalmente simétrica A_1 .

A título de curiosidade, apesar da colisão de elétrons livres com a acetonitrila não favorecer a produção do íon CN^- via DEA³, o caso contrário é visto para colisões de átomos de potássio com a acetonitrila. Brooks *et al.* [116] demonstraram que a transferência de um elétron do potássio para a acetonitrila origina a ressonância π^* , enquanto que a interação do ânion CH_3CN^- com o íon K^+ acarreta no favorecimento do acoplamento entre os estados $\pi^*/\sigma_{\text{CC}}^*$. Sendo assim, diferente do caso de elétrons, nesse tipo de colisão, esta rota de dissociação torna-se mais acessível e o fragmento CN^- é detectado em maior abundância.

De modo bastante similar ao comportamento visto na cianamida, para a acetonitrila também observa-se a ocorrência do acoplamento entre os estados DBS e σ_{CC}^* , indicado pelo cruzamento evitado entre as respectivas curvas adiabáticas a partir do estiramento de 0,5 Å na ligação C–C. Isto demonstra que a curva adiabática inferior apresenta caráter de DBS (orbital difuso) na região de Franck-Condon, mas altera-se para o caráter σ_{CC}^* conforme o estiramento da ligação reativa. A mesma inversão é vista para a curva adiabática superior, alterando o caráter σ_{CC}^* para o DBS conforme a ligação é esticada.

Quanto à desidrogenação da acetonitrila dando origem aos íons CH_2CN^- e CHCN^- , em ambos os estudos de DEA referenciados [115, 117] os autores atribuem a produção destes fragmentos ao acoplamento entre os estados ressonantes π^* e σ_{CH}^* . De fato, a energia identificada para a ressonância π^* (2,8 eV) é compatível com a localização do pico máximo destes fragmentos aniônicos (3,2 eV ou 3,52 eV). Dessa maneira, a captura do elétron no orbital π^* origina a ressonância de mesmo caráter, na qual o movimento dos núcleos evolui em busca da configuração de menor energia na curva do ânion. Se houver tempo suficiente, isto leva o sistema à região de acoplamento entre os estados $\pi^*/\sigma_{\text{CH}}^*$, o que conduziria a uma transferência da carga extra (elétron) para o orbital σ_{CH}^* ocasionando na quebra da ligação C–H. Este seria um mecanismo de dissociação indireto para a acetonitrila, desencadeado a partir do estado ressonante π^* .

³Pois este íon não é o fragmento gerado em maior abundância via DEA para a acetonitrila [115, 117].

4.2 Resultados - Cianeto de hidrogênio, acrilonitrila e benzonitrila

Esta seção engloba a descrição e discussão dos resultados para o espelhamento de elétrons para as demais nitrilas, todas em suas respectivas geometrias de equilíbrio. Este estudo faz parte de uma colaboração com o professor Dr. Murthada A. Khakoo, da *California State University*. Portanto, as seções de choque calculadas são comparadas aos dados experimentais fornecidos pelo professor.

4.2.1 Cianeto de hidrogênio

Colisões de elétrons por cianeto de hidrogênio têm sido estudadas em um número considerável de trabalhos, os quais se focam em identificar principalmente ressonâncias de forma e canais de fragmentação por DEA. Experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica realizados por Burrow *et al.* [89] revelaram a presença de uma ressonância π^* duplamente degenerada para o HCN localizada em energia de 2,26 eV. Através de medidas do espectro de perda de energia para a acetonitrila, Edard *et al.* [111] reportaram esta ressonância π^* em torno de 2,3 eV, enquanto verificaram ainda a presença de um estado ressonante σ^* em 6,7 eV. Srivastava *et al.* [119] reportaram medidas de seções de choque diferenciais elásticas para energias de 3 a 50 eV, onde uma extrapolação e integração dos dados resultou nas seções de choque integrais reportadas. May *et al.* [120] mediu as seções de choque para a formação do íon CN^- .

Do ponto de vista teórico, os cálculos de Jain e Norcross [121] identificaram a ressonância π^* em 2,71 eV, com uma largura de 1,9 eV. Os autores ainda reportaram uma ressonância mais larga que é observada apenas nos casos envolvendo o estiramento das ligações CN ou CH a partir da posição de equilíbrio. Utilizando o método da matriz-R, Varambhia e Tennyson [122] identificaram a ressonância π^* na faixa de 2,46 a 3,27 eV (e largura entre 1,14 e 1,64 eV), dependendo do modelo utilizado nos cálculos. Este estado π^* ainda foi analisado por Ehara *et al.* [123] empregando o método CAP/SAC- CI^4 , cujo valor em energia para sua posição foi de 2,53 eV. Sanz *et al.* [124] reportaram seções de choque elásticas obtidas com os métodos ePOLYSCAT, para baixas energias, e com o IAM-SCAR para energias >30 eV. Chourou e Orel [125] empregaram o método Kohn-complexo em função dos três graus de liberdade do HCN para obter os parâmetros das ressonâncias utilizados na construção das superfícies de energia potencial, o que possibilitou o cálculo das seções de choque de DEA para a formação do íon CN^- . Os autores identificam o acoplamento entre os estados π^*/σ^* na geometria linear e sugerem que a dissociação ocorre pelo tunelamento através da barreira na curva adiabática, a qual diminui conforme o ângulo de ligação do hidrogênio é alterado (“dobrando” a ligação C–H).

⁴No inglês, *complex absorbing potential/symmetry-adapted cluster-configuration interaction*.

Dessa maneira, a geometria do estado fundamental neutro do cianeto de hidrogênio, utilizada no presente cálculo de espalhamento, foi obtida a partir de otimização de geometria a nível MP2 e empregando o conjunto de base aug-cc-pVDZ, como implementado no pacote GAMESS [79]. A estrutura resultante é vista na Figura 4.9, onde é possível distinguir que esta pertence ao grupo pontual $C_{\infty v}$.

A descrição do alvo foi efetuada na aproximação de Hartree-Fock utilizando os pseudopotenciais de BHS [59] e empregando o conjunto de funções de base $5s5p3d$. Além disso, foram adicionadas funções extras em centros de carga nula dispostos nos vértices de quatro hexágonos de lado 1,1 Å, formando um prima hexagonal perpendicularmente ao eixo definido pelos átomos HCN. Tal qual ilustrado na Figura 4.9, os hexágonos foram posicionados nas extremidades da molécula e entre as ligações atômicas H–C e C–N (à meia distância). Isto justifica-se pois, como a molécula é linear, a inclusão de funções extras fora do eixo do sistema contribui para uma flexibilização da base de gaussianas, melhorando a descrição da polarização da nuvem eletrônica do alvo. Portanto, duas funções gaussianas foram posicionadas em cada um dos 24 centros extras, sendo uma função do tipo- s de expoente 0,144 e uma função do tipo- p de expoente 0,200.

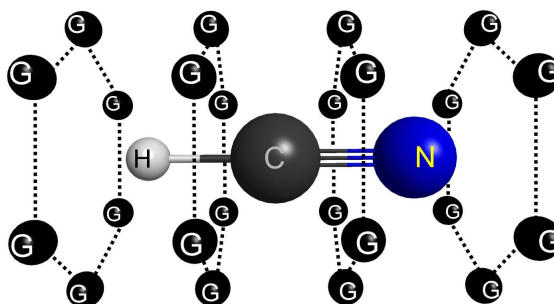


Figura 4.9: Disposição dos 24 centros extras unicamente utilizados nos cálculos para o cianeto de hidrogênio, posicionados nos vértices de quatro hexágonos perpendicularmente dispostos nas extremidades e à meia distância de ligação ao longo do eixo da molécula.

Sendo esta uma molécula polar, foi calculado um momento de dipolo de 3,35 D, cujo valor mostra-se 12% acima do correspondente experimental 2,98 D [82]. Dessa maneira, o cianeto de hidrogênio suporta um estado ligado por dipolo e, para a descrição adequada deste estado, foram incluídas funções difusas do tipo $4s4p$ centradas no átomo de carbono [84].

Nos cálculos de espalhamento o sistema foi tratado dentro do grupo pontual C_{2v} , onde as seções de choque foram calculadas para cada representação irredutível A_1 , B_1 , A_2 e B_2 . Na aproximação SEP, empregamos IVOs na representação dos orbitais de partícula e espalhamento enquanto o espaço de configurações foi construído considerando as excitações simples de todos os orbitais ocupados para os primeiros 56 IVOs de menor energia, levando em conta acoplamento de spin singleto e tripleto. Entretanto, isto foi aplicado apenas para as simetrias A_1 e A_2 . Sabendo-se que a molécula apresenta uma

ressonância duplamente degenerada na representação irredutível Π do grupo $C_{\infty v}$, esta se manifestará com componentes⁵ em ambas simetrias B_1 e B_2 do grupo C_{2v} . Dessa maneira, o esquema de polarização que se mostrou mais adequado para descrever este estado foi o de considerar todos os orbitais de valência como orbitais de buraco, todos os IVOs como orbitais de partícula e apenas os dois primeiros IVOs de caráter ressonante (degenerados em energia e centrados na região do alvo) como orbitais de espalhamento. Ou seja, nesse caso as configurações foram construídas a partir do produto de todas as excitações simples, com acoplamento de spin singleto e que preservam a simetria espacial⁶ (e de spin) do estado fundamental, com os orbitais de espalhamento representados unicamente pelos dois IVOs degenerados [126]. Consequentemente, foram empregadas um total de 8615 configurações, sendo 4545 CSFs para a simetria A_1 , 3392 CSFs para a A_2 , 343 CSFs para a B_1 e 335 CSFs para a B_2 .

Para incluir os efeitos do potencial de longo alcance produzido pelo momento de dipolo da molécula utilizamos o procedimento *Born-closure*, como descrito na seção 2.6. Os valores de l_{SMC} considerados foram dados como: $l_{\text{SMC}} = 2$ para energias de até 2,5 eV; $l_{\text{SMC}} = 3$ na faixa de 2,6 a 9,0 eV; $l_{\text{SMC}} = 4$ entre 9,5 e 15 eV; $l_{\text{SMC}} = 5$ na faixa de 17 a 20 eV; $l_{\text{SMC}} = 6$ entre 21,6 e 25 eV; $l_{\text{SMC}} = 7$ para 30 eV; e $l_{\text{SMC}} = 9$ para 50 eV.

A Figura 4.10 exibe a decomposição por simetrias da seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons por cianeto de hidrogênio, obtidas na aproximação SE e SEP. Identifica-se assinaturas da ressonância π^* duplamente degenerada nas simetrias B_1 e B_2 , localizada em 3,7 eV na aproximação SE. Quando os efeitos de polarização são incluídos a nível SEP, este estado é estabilizado para uma energia de 2,4 eV (e largura de 0,6 eV), cujo valor encontra-se em excelente acordo com a energia de 2,26 eV medida experimentalmente por Burrow *et al.* [89]. Ainda, conforme diagonalização do Hamiltoniano do sistema e^- -molécula a energia de ligação do DBS é calculada em -4 meV, indicando que este estado é fracamente ligado tal como previsto teoricamente por Skurski *et al.* [127], que obteve energia de $-1,2$ meV. Além disso, com os pseudoestados do Hamiltoniano ainda é possível visualizar o orbital associado ao DBS, cujo comportamento difuso oposto ao grupo ciano é exibido na Figura 4.11.

Na Figura 4.12 mostra-se a representação do LUMO do cianeto de hidrogênio, obtido conforme otimização de geometria a nível MP2 seguido de cálculo de energia Hartree-Fock enquanto utilizando o conjunto de base 6-31G(*d*). É evidente o caráter π^* atribuído a estes orbitais, os quais são duplamente degenerados e associados à estrutura ressonante na seção de choque. Portanto, aplicando-se a relação empírica de escala [88], descrita anteriormente, com os LUMOs do cianeto de hidrogênio, estima-se a posição do estado ressonante π^* em 1,87 eV, valor relativamente abaixo tanto da energia experimental

⁵A relação direta entre os grupos é dada por: $\Pi(C_{\infty}) = B_1(C_{2v}) + B_2(C_{2v})$ e $\Delta(C_{\infty}) = A_1(C_{2v}) + A_2(C_{2v})$, sendo $\Sigma^+(C_{\infty}) = A_1(C_{2v})$ e $\Sigma^-(C_{\infty}) = A_2(C_{2v})$.

⁶Neste contexto, simetrias B_1 ou B_2 .

(2,26 eV) quanto da posição observada nas seções de choque do presente trabalho (2,4 eV).

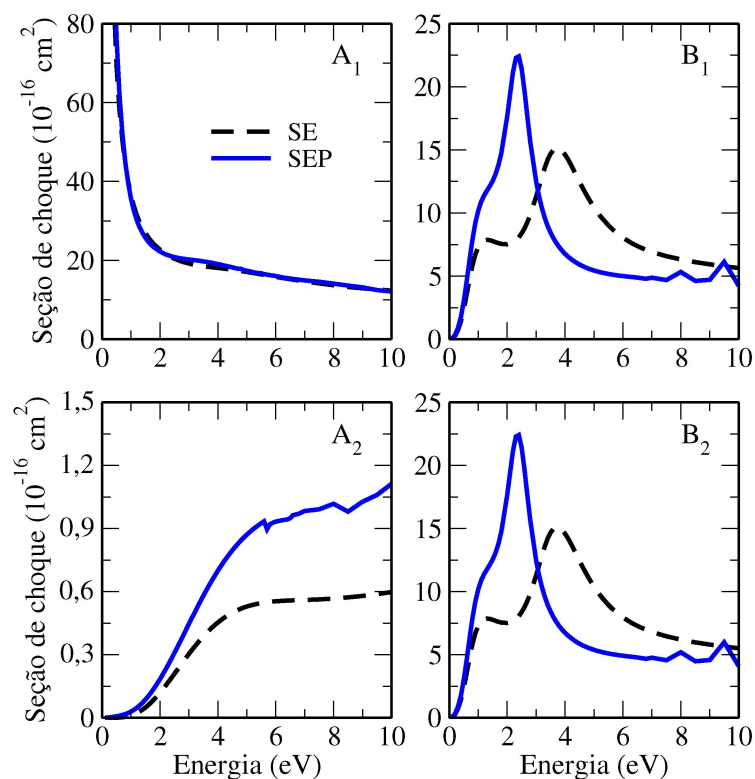


Figura 4.10: Decomposição da seção de choque elástica do cianeto de hidrogênio nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} .

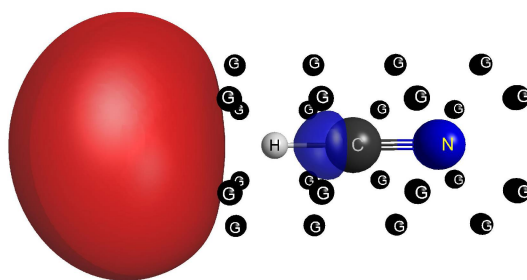


Figura 4.11: Representação gráfica do orbital difuso associado ao DBS da molécula de cianeto de hidrogênio, obtido a partir do pseudoestado do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons.

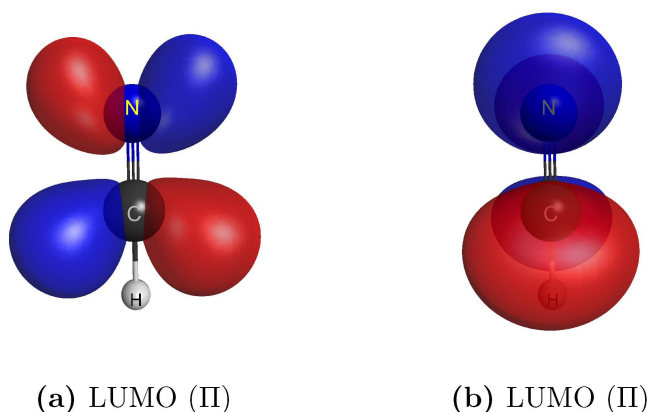


Figura 4.12: Representação gráfica do LUMO (π^*) do cianeto de hidrogênio, sendo este duplamente degenerado em energia. Simetria referente ao grupo original da molécula $C_{\infty v}$.

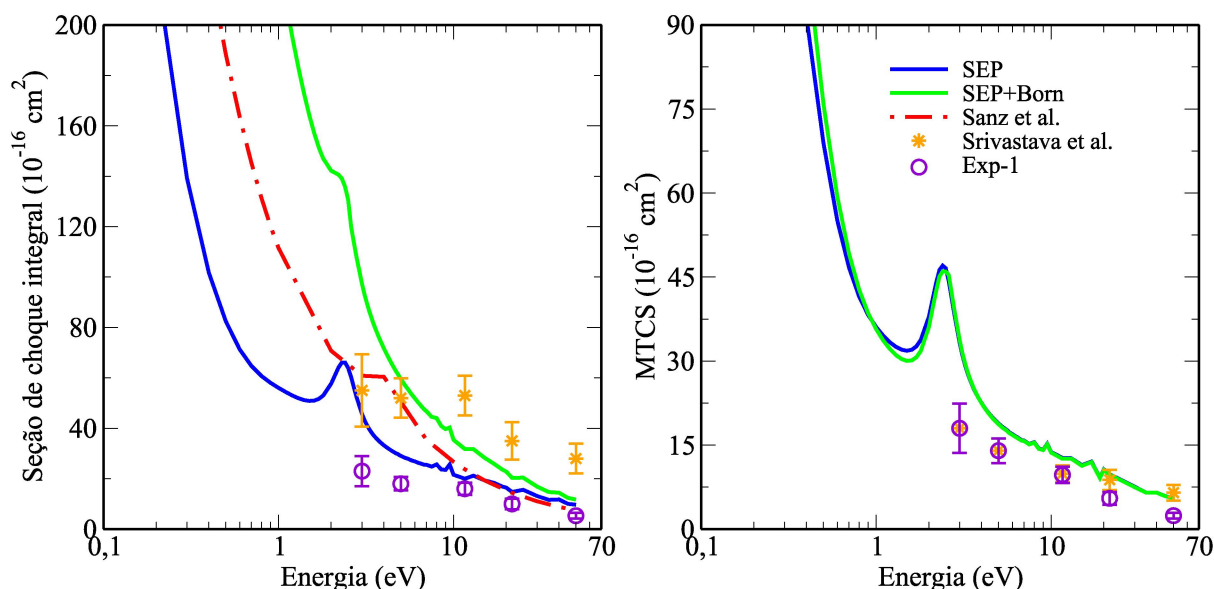


Figura 4.13: Seção de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento de elétrons por cianeto de hidrogênio, obtidas na aproximação SEP e SEP+Born. Inclui-se a seção de choque integral elástica calculada por Sanz *et al.* [124], os dados experimentais reportados por Srivastava *et al.* [119] e as seções de choque exp-1 medidas pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo, fornecidas em colaboração.

As seções de choque integral e de transferência de momento, calculadas para o cianeto de hidrogênio nas aproximações SEP e SEP+Born, são apresentadas na Figura 4.13. Inclui-se a ICS elástica recomendada por Sanz *et al.* [124], onde os autores empregaram o método ePOLYSCAT para a região de baixas energias (<15 eV) enquanto o método IAM-SCAR descreveu o espalhamento em energias maiores (>30 eV). Além disso, a figura ainda exhibe dois conjuntos de dados experimentais, sendo o primeiro reportado por Srivastava *et al.* [119] enquanto o segundo foi obtido, em colaboração, pelo professor

Dr. Murtadha A. Khakoo, da Califórnia. Este último será denominado como exp-1 no decorrer desta subseção, a fim de não confundi-lo com o anterior.

A seção de choque elástica de Sanz *et al.* é comparável à presente ICS na aproximação SEP, distinguindo-se uma boa concordância entre as curvas teóricas e também com o resultado experimental exp-1, em particular para energias acima de ~ 12 eV. Em contrapartida, as maiores diferenças são observadas na região de baixas energias de incidência. Embora seja observada uma estrutura em torno de 4 eV na seção de choque elástica de Sanz *et al.*, os autores não a mencionam ou associam-na a um estado ressonante, tal como é feito com a seção de choque obtida com o método SMC, onde a estrutura pronunciada é relacionada a assinatura da ressonância π^* . Além disso, vale lembrar que esta região de baixas energias é dominada pelo efeito do potencial de dipolo, que também deve ser incluído. Logo, com a correção de dipolo na aproximação SEP+Born, a ICS aumenta significativamente em magnitude principalmente para energias abaixo de 5 eV, encontrando-se superestimada se comparada aos dados experimentais. É importante lembrar que foi considerado um momento de dipolo 12% maior que o valor medido experimentalmente para a molécula, o que pode justificar tal comportamento da ICS. Ainda, apesar da estrutura ressonante estar quase totalmente mascarada pelo comportamento divergente do dipolo nesta faixa energética, a posição deste estado π^* não é alterada em relação à observada na aproximação SEP. Isto é evidente ao comparar ambas as MTCSs, nas quais o termo $(1 - \cos \theta)$ diminui a contribuição do espalhamento em ângulos muito baixos, dominados majoritariamente pelo efeito do dipolo.

Embora as MTCSs apresentem um bom acordo com os dados experimentais, a seção de choque integral reportada por Srivastava *et al.* [119] exibe magnitude acima tanto das ICSs calculadas quanto dos dados mais recentes exp-1. Veja que para obter a seção de choque integral a partir dos dados medidos em laboratório, se faz necessária a utilização de aproximações para extrapolar a seção de choque diferencial além da limitação angular do experimento, ou seja, para ângulos abaixo de 20° e acima de 130° . Tendo em vista a concordância entre as MTCSs e também, como veremos em seguida, o excelente acordo entre ambas seções de choque diferenciais experimentais, as divergências observadas entre os resultados parece decorrer do procedimento de extrapolação de dados utilizado.

A Figura 4.14 apresenta as seções de choque diferenciais calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP+Born para energias entre 3 e 50 eV. Compara-se ainda com ambos dados experimentais exp-1 e os reportados por Srivastava *et al.* [119]. Veja que o aumento abrupto da magnitude nas DCSs a baixos ângulos de espalhamento é característico de moléculas polares, como comentado anteriormente. Para 3 e 5 eV, há um acordo razoável entre as DCSs teóricas com os dados experimentais, embora certa diferença na magnitude das curvas seja vista. Vale lembrar ainda que a ocorrência de um estado ressonante está associada a uma barreira de momento angular, a qual se manifesta diretamente no formato da DCS. Tendo em vista que identificamos a ressonância π^* nas

proximidades de 3 eV, isto poderia justificar diferenças no comportamento da seção de choque SEP com a DCS experimental nesta região. Além disso, a DCS na aproximação SE exibe um mínimo bem definido próximo aos dados experimentais, sendo a ressonância foi posicionada em energias maiores nos cálculos efetuados neste nível.

Ainda que um excelente acordo seja visto entre as DCSs teórica e experimental para a energia de 11,6 eV, as seções de choque calculadas para 21,6 e 50 eV encontram-se superestimadas em relação aos dados experimentais, apesar de apresentarem padrão angular similar. Esta diferença em magnitude justifica-se pelo fato de que os cálculos de espalhamento foram efetuados considerando apenas o canal elástico aberto, mesmo em energias acima do limiar de abertura de canais inelásticos. Dessa maneira, a partir da energia do primeiro estado excitado do cianeto de hidrogênio (6,48 eV [128]), canais que eram considerados fechados agora tornam-se energeticamente acessíveis e, é de conhecimento que, a inclusão destes nos cálculos acarreta na redução de magnitude das seções de choque devido à perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos abertos [129].

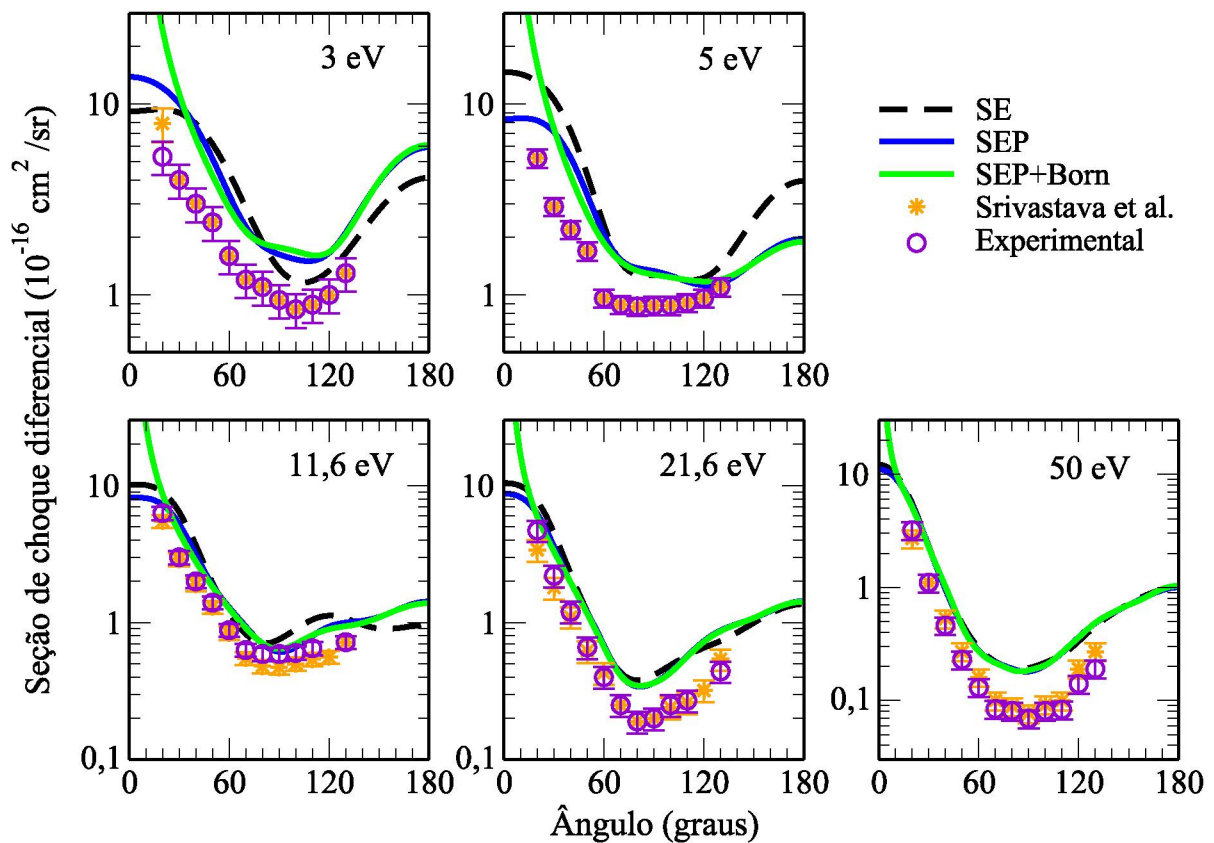


Figura 4.14: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons pelo cianeto de hidrogênio, apresentadas na aproximação SE, SEP e SEP+Born. Compara-se com os dados experimentais exp-1 e aos reportados por Srivastava *et al.* [119].

4.2.2 Acrilonitrila

Composta por um grupo vinil (C_2H_3) e um grupo ciano, a molécula de acrilonitrila será tema de estudo nesta seção, onde apresentamos as seções de choque obtidas para o espalhamento elástico por este sistema.

A literatura disponível para colisões elétron-acrilonitrila revela a existência de três ressonâncias π^* e uma σ^* em baixas energias, sendo identificadas por Burrow *et al.* [89] em experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica nas energias de 0,11, 2,8, 4,2 e 5,2 eV respectivamente. Estados temporários do ânion também foram previstos em cálculos teóricos reportados por Ehara *et al.* [123], onde as ressonâncias π^* foram posicionadas em 0,48, 3,17 e 4,29 eV. Excitações eletrônicas e vibracionais da acrilonitrila induzidas por colisões com elétrons foram medidas por Motte-Tollet *et al.* [130], enquanto Eden *et al.* [131] analisaram o espectro de foto-absorção da acrilonitrila entre 3,9 e 10,8 eV. Regeta e Allan [132, 133] reportaram o espectro de perda de energia eletrônica bidimensional para a acrilonitrila, investigando excitações vibracionais no potencial complexo do ânion para energias de até 1 eV. Por fim, experimentos de DEA para acrilonitrila foram reportados por Heni e Illenberger [48], onde é visto um limiar de energia em torno de 2 eV para a ocorrência de fragmentação da molécula, a partir do qual o íon CN^- é o subproduto mais abundante.

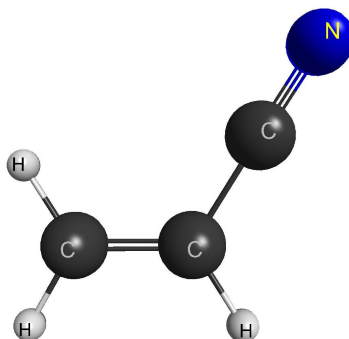


Figura 4.15: Estrutura geométrica do estado fundamental da acrilonitrila.

A geometria de equilíbrio da molécula de acrilonitrila, apresentada na Figura 4.15, foi obtida a partir de otimização de geometria empregando a base aug-cc-pVDZ a nível MP2, como implementado no pacote GAMESS [79]. Similarmente aos sistemas anteriores, o mesmo conjunto de funções gaussianas cartesianas foi utilizado na descrição da acrilonitrila. Como é esperado que o sistema suporte um estado ligado por dipolo, uma vez que esta grandeza é calculada em 4,55 D sendo 16% acima do valor experimental de 3,92 D [82], funções difusas $4s4p$ foram inseridas para o átomo de carbono mais próximo da região positiva do dipolo (carbono do radical CH_2).

Os cálculos de espalhamento foram efetuados dentro do grupo pontual C_s ao qual pertence a geometria otimizada do estado fundamental da acrilonitrila. Os orbitais do

tipo IVOs [70] foram empregados na aproximação SEP, onde foram selecionados todos os orbitais de valência da molécula como orbitais de buraco e os 42 IVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e espalhamento. Considerando todas as excitações virtuais simples a partir deste critério e permitindo acoplamento de spin singleto e tripleto, foram obtidas um total de 17804 configurações, sendo 9703 na simetria A' e 8101 na simetria A'' .

Para uma descrição mais adequada do potencial de longo alcance gerado pelo dipolo molecular se faz necessária a inclusão da correção de Born nas amplitudes de espalhamento. Para tal, empregamos o procedimento descrito anteriormente na seção 2.6, cujos valores de l_{SMC} foram selecionados conforme as energias: $l_{\text{SMC}} = 2$ entre 0 e 2,6 eV; $l_{\text{SMC}} = 3$ entre 2,8 e 4,2 eV; $l_{\text{SMC}} = 4$ entre 4,4 e 7,7 eV; $l_{\text{SMC}} = 5$ entre 8 e 15 eV; e $l_{\text{SMC}} = 7$ para 20 e 30 eV.

A Figura 4.16 exhibe as seções de choque calculadas para o espalhamento de elétrons por acrilonitrila nas aproximações SE e SEP, as quais foram obtidas para as representações irredutíveis A' e A'' . Três estruturas são identificadas nas seções de choque na aproximação SE, posicionadas em 1,6 e 7,5 eV na simetria A'' e em 4,8 eV na simetria A' . Estas são designadas como ressonâncias de natureza π^* e, quando na aproximação SEP, passam a posicionar-se nas energias de 0,09 eV para o estado π_1^* (A''), 3,1 eV para o estado π_2^* (A') e 4,8 eV para o estado π_3^* (A''). Ainda, a diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons revela a existência de um estado ligado por dipolo com energia de $-18,9$ meV, compatível com o valor de $-6,9$ meV previsto na literatura [118].

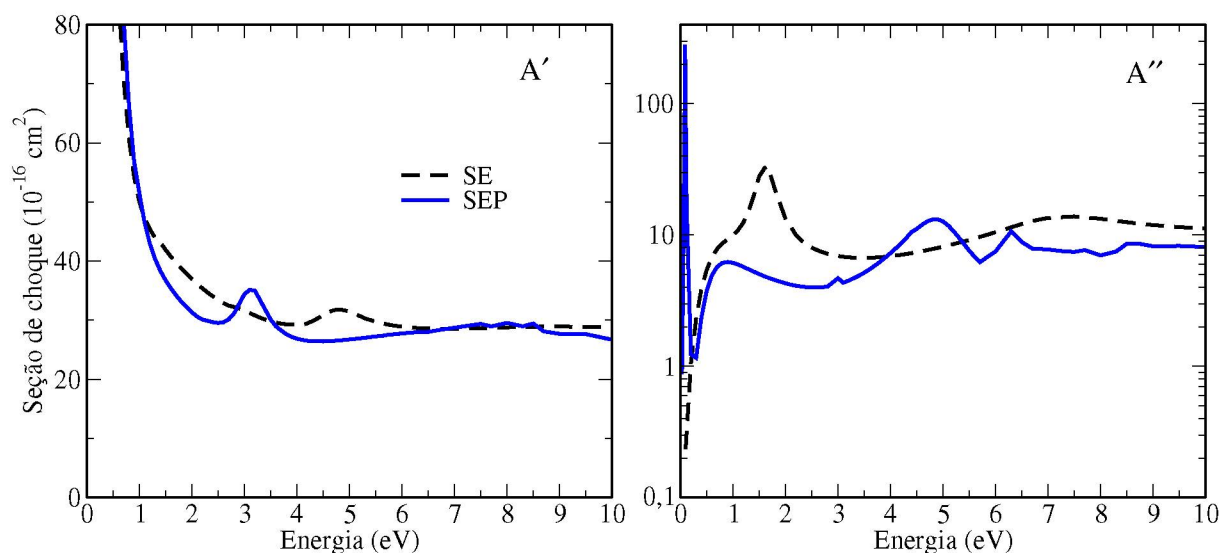


Figura 4.16: Decomposição da seção de choque elástica do cianeto de hidrogênio nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} .

Conforme reportado por Burrow *et al.* [89], o espectro de transmissão eletrônica da acrilonitrila revela as ressonâncias π_1^* em 0,11 eV, π_2^* em 2,8 eV e π_3^* em 4,2 eV. Teoricamente, Ehara *et al.* [123] reproduziram estas ressonâncias através de cálculos

Tabela 4.2: Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma π^* da acrilonitrila nas aproximações SE e SEP. Adicionalmente, são incluídos os valores estimados via relação empírica (VAE) [88], as medidas experimentais reportadas por Burrow *et al.* [89] e os resultados teóricos de Ehara *et al.* [123].

	$\pi_1^* (A'')$	$\pi_2^* (A')$	$\pi_3^* (A'')$
SE	1,6	4,8	7,5
SEP	0,09	3,1	4,8
VAE	0,2	1,8	3,8
Burrow <i>et al.</i> [89]	0,11	2,8	4,2
Ehara <i>et al.</i> [123]	0,48	3,17	4,29

CAP/SAC-CI nas energias de 0,48, 3,17 e 4,29 eV, respectivamente. Estas informações podem ser melhor visualizadas na Tabela 4.2. Dessa maneira, há um bom acordo entre as posições destes estados obtidas no presente trabalho com os valores previstos em ambos estudos experimental e teórico, tal que a maior diferença é vista para o estado π_3^* . Contudo, Burrow *et al.* ainda identificaram uma quarta estrutura em torno de 5,2 eV, sendo esta apontada como uma ressonância de natureza σ^* . No espectro de perda de energia eletrônica medido por Motte-Tollet *et al.* [130], uma análise na excitação dos modos vibracionais C–H revela um pico centrado em 5,85 eV, onde os autores sugerem que esta excitação vibracional é acessada através de uma ressonância de forma σ_{CH}^* nesta energia. Sendo assim, veja que a seção de choque da simetria A' , exibida na Figura 4.16, indica uma estrutura muito larga em torno de 8 eV, mas que está localizada em energia mais alta e pode ser a sobreposição de mais de uma ressonância σ^* .

Informações adicionais acerca das ressonâncias podem ser adquiridas mediante a visualização dos orbitais desocupados com caráter de valência da acrilonitrila. Portanto, na Figura 4.17 são apresentados os três LUMOs da molécula relacionados às ressonâncias π^* , obtidos por cálculos de estrutura eletrônica a nível MP2 com a base 6-31G(*d*). A Figura 4.5 ainda contém a visualização do orbital correspondente ao DBS, demonstrando um orbital difuso direcionado de modo contrário ao grupo ciano.

É interessante destacar que a acrilonitrila pode ser entendida através da substituição de um hidrogênio da molécula de etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) pelo grupo ciano e a discussão a seguir será baseada na combinação entre os orbitais desocupados de ambos, os quais são exibidos na Figura 4.18 e foram obtidos pelo mesmo procedimento imposto para a acrilonitrila. Evidentemente, o etileno⁷ apresenta um orbital π_{CC}^* e o radical ciano⁸ possui dois orbitais π_{CN}^* degenerados em energia.

⁷O etileno pertence ao grupo pontual D_{2h} .

⁸O radical ciano pertence ao grupo pontual $C_{\infty v}$.

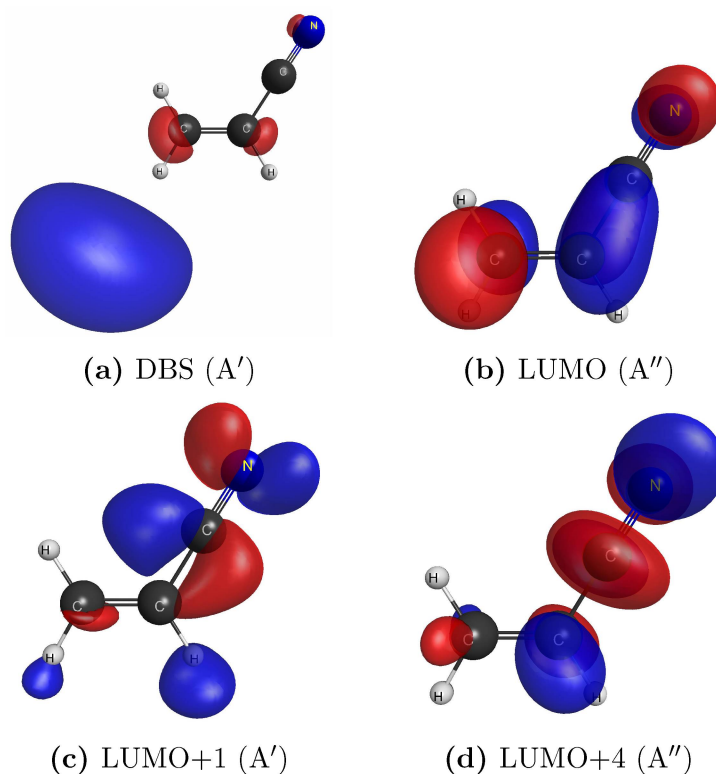


Figura 4.17: Representação gráfica do (a) DBS e dos LUMOs associados às ressonâncias de forma (b) π_1^* , (c) π_2^* e (d) π_3^* da acrilonitrila.

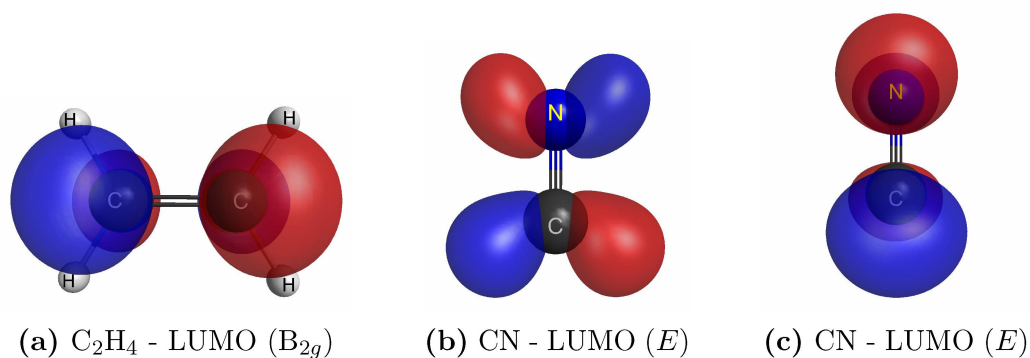


Figura 4.18: Representação dos LUMOs π^* do (a) etileno e (b-c) radical ciano.

Da Figura 4.17b nota-se que o LUMO da acrilonitrila, associado à ressonância π_1^* , é o resultado da combinação ligante (soma) do orbital π_{CC}^* do etileno com o orbital π_{CN}^* perpendicular ao plano definido pela molécula de acrilonitrila. Seguindo a este, a ressonância π_2^* é associada ao LUMO+1 (Figura 4.17c), cuja composição é dada essencialmente pelo orbital π_{CN}^* paralelo ao plano da molécula, mas com certa densidade de probabilidade delocalizada no hidrogênio. E, de maneira contrária ao primeiro caso, o LUMO+4 (Figura 4.17d) é constituído pela combinação antiligante (subtração) do orbital π_{CC}^* com o orbital π_{CN}^* perpendicular ao plano, e é coerente com a ressonância π_3^* . Adicionalmente, as energias destes orbitais podem ser aplicadas na relação empírica de escala [88] apresentada anteriormente, fornecendo assim as energias estimadas para os

estados ressonantes em 0,2, 1,8 e 3,8 eV respectivamente. Valores estes que apresentam-se em certa discordância das energias obtidas através das seções de choque e também das medidas experimentais (Tabela 4.2).

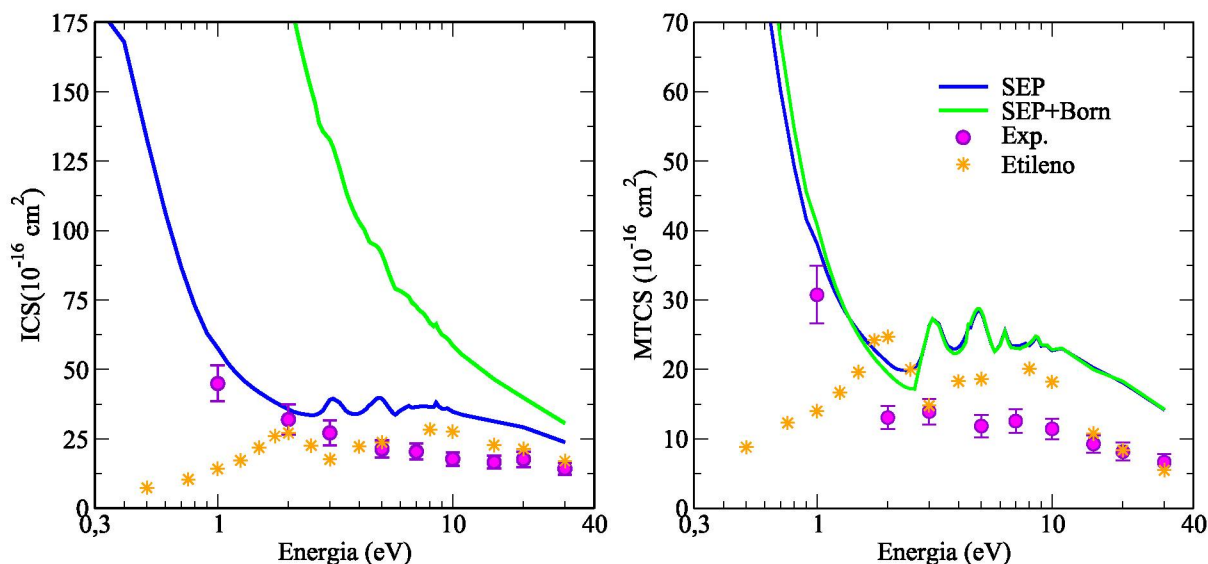


Figura 4.19: Seção de choque integral e de transferência de momento para a acrilonitrila na aproximação SEP e SEP+Born. Os dados experimentais para a acrilonitrila e para o etileno [134] são inseridos em conjunto.

As seções de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento de elétrons por acrilonitrila são apresentadas na Figura 4.19, calculadas nas aproximações SEP e SEP+Born. Os dados experimentais obtidos pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo são exibidos em conjunto. Note que a figura não contempla a primeira ressonância π_1^* , pois esta localiza-se abaixo da faixa de energia visualizada no gráfico. A ICS sofre um aumento de magnitude significativo quando o momento de dipolo é levado em conta na aproximação SEP+Born, onde o comportamento divergente em baixas energias de incidência se sobressai e mascara as estruturas ressonantes. Dessa maneira, a correção de Born torna por superestimar a seção de choque, posicionando-a em magnitude muito acima dos dados experimentais. Acerca deste último, a ICS calculada a nível SEP também possui maior magnitude que a seção de choque elástica medida. A mesma discrepância é observada na comparação entre as MTCSs, embora o comportamento (formato) qualitativo destas curvas seja similar.

Simultaneamente, estes resultados são comparados com as seções de choque medidas para o espalhamento elástico de elétrons por etileno [134], incluídas na Figura 4.19. É notório que as maiores diferenças entre as seções de choque da acrilonitrila e do etileno ocorrem em baixas energias de impacto, onde as seções de choque para acrilonitrila apresentam padrão divergente devido ao alto momento de dipolo da molécula, enquanto o comportamento contrário é visualizado para o etileno, sendo esta uma molécula apolar. A partir de 3 eV há uma concordância apreciável entre os dados experimentais

para os dois sistemas, diferindo mais nas regiões que abrangem as suas respectivas ressonâncias. Ressalta-se, portanto, o fato do etileno possuir uma ressonância π^* em torno de 1,8 eV e uma ressonância σ^* em 7,5 eV [134, 135]. Teoricamente, as ICSs e MTCs calculadas para a acrilonitrila também encontram-se em maior magnitude do que as correspondentes medidas para o etileno.

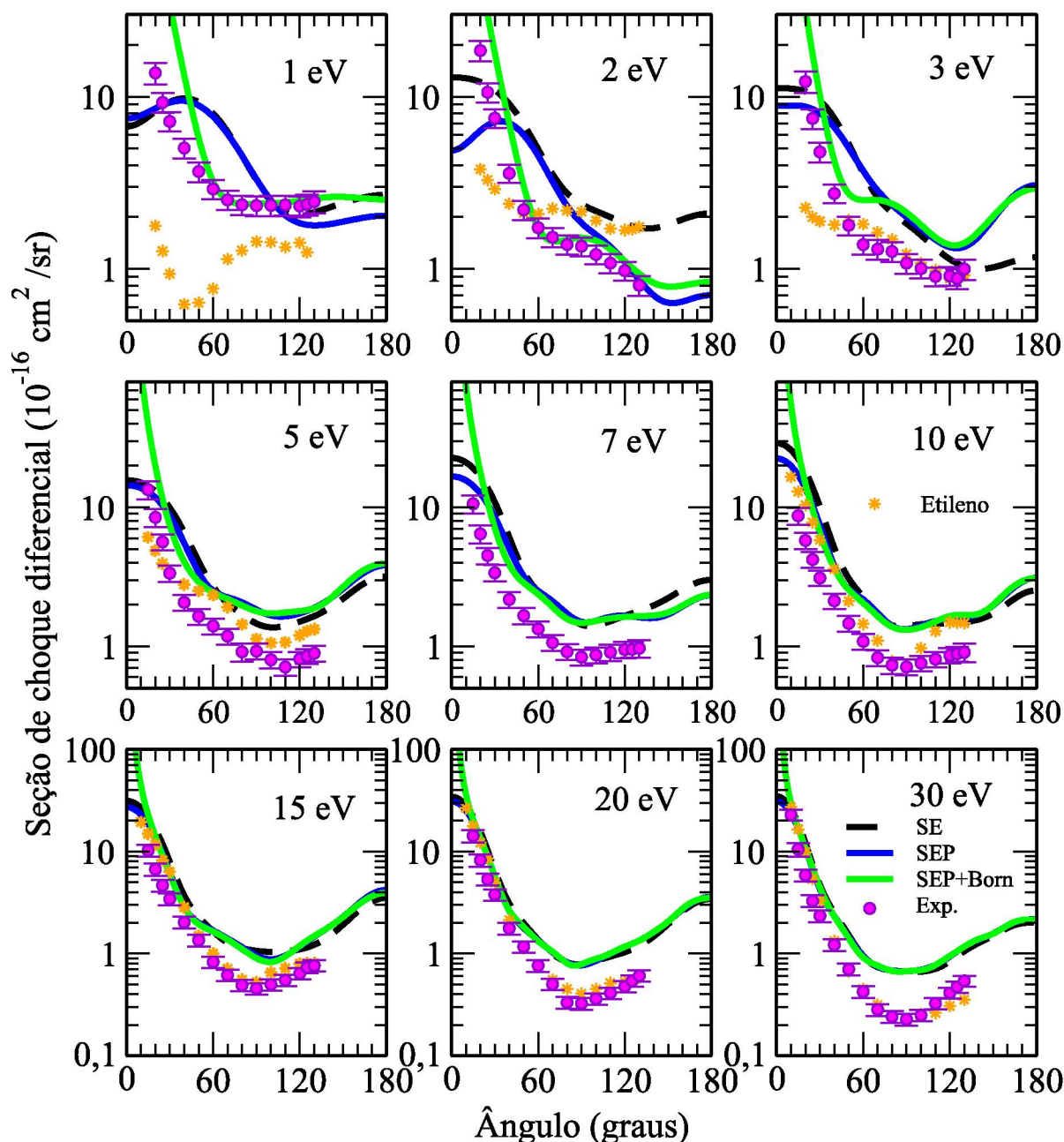


Figura 4.20: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por acrilonitrila na aproximação SE, SEP e SEP+Born. Em conjunto, incluem-se os dados experimentais para a acrilonitrila e para o etileno [134].

A Figura 4.20 exibe as seções de choque diferenciais para a acrilonitrila nas aproximações SE, SEP e SEP+Born. As correspondentes seções de choque experimentais são incluídas na figura e comparações são efetuadas para energias de 1 a 30 eV. Tal

como observado no caso das ICSs e MTCSSs, as seções de choque diferenciais teóricas encontram-se em maior magnitude que o dados experimentais, sistematicamente para todos os intervalos de energia. Mas, de modo geral, uma análise qualitativa entre estes resultados demonstra um bom acordo no padrão angular das DCSs. Para as energias de 1 e 2 eV, a seção de choque a nível SEP+Born é compatível com o referente resultado experimental para ângulos de espalhamento acima de 60°. No caso das energias de 3 e 5 eV, vale lembrar que identificamos os estados ressonantes π_2^* e π_3^* nesta faixa energética, de modo que o padrão oscilatório das DCSs deve apresentar influência do momento angular associado à captura eletrônica. Em particular, para 3 eV há um mesmo comportamento angular no padrão da curva SEP+Born e a DCS experimental. Isto também é válido para as energias a partir de 7 eV, onde a forma das seções de choque tende a apresentar considerável acordo qualitativo com os dados experimentais. De modo quantitativo, as magnitudes das DCSs teóricas encontram-se superestimadas, principalmente a partir de 3 eV. A princípio, essa diferença normalmente seria esperada para energias acima do primeiro estado excitado da acrilonitrila em 6,5 eV [130, 131], a partir da qual inicia-se o limiar de abertura de outros canais inelásticos.

Para fins comparativos, as seções de choque diferenciais medidas para o etileno [134] são acrescentadas à Figura 4.20. Para energias acima de 10 eV, as DCSs experimentais para as duas moléculas são muito semelhantes, indicando que diferenças mais significativas são visualizadas para energias menores. É importante ressaltar que o etileno exhibe uma ressonância próxima de 2 eV, tal que isto afeta o comportamento de sua seção de choque e justifica maiores discordâncias com a respectiva DCS da acrilonitrila nesta energia. O mesmo argumento é válido para a faixa que engloba as ressonâncias da acrilonitrila, nas proximidades de 3 e 5 eV. Por fim, outro fator relevante é o caráter polar da acrilonitrila, o qual contribui para maiores diferenças com os dados do etileno em baixas energias de impacto e em baixos ângulos de incidência.

4.2.3 Benzonitrila

A benzonitrila é uma molécula aromática composta por um grupo fenil (C_6H_5) ligado ao grupo ciano. Poucos estudos acerca da interação deste sistema com elétrons de baixa energia são encontrados na literatura. Burrow *et al.* [89] reportou o espectro de transmissão eletrônica da benzonitrila, identificando quatro ressonâncias de forma π^* nas energias de 0,57, 2,57, 3,19 e 4,6 eV. Além disso, ainda foi sugerida a existência de um estado fracamente ligado. Os fragmentos gerados por mecanismos de DEA para a benzonitrila foram investigados por Heni e Illenberger [48], onde o único íon negativo com pico de formação em baixas energias foi o CN^- , entre 2–3 eV. Estudos relativos à afinidade eletrônica, estados excitados e investigações acerca dos estados do ânion da benzonitrila também foram discutidos nas referências [136–138]. Seções de choque para

o espalhamento de elétrons não foram localizadas na literatura disponível até o presente momento.

A geometria do estado fundamental neutro da molécula de benzonitrila foi obtida conforme procedimento adotado para os sistemas descritos nas seções anteriores. A visualização da estrutura geométrica resultante é exibida na Figura 4.21.

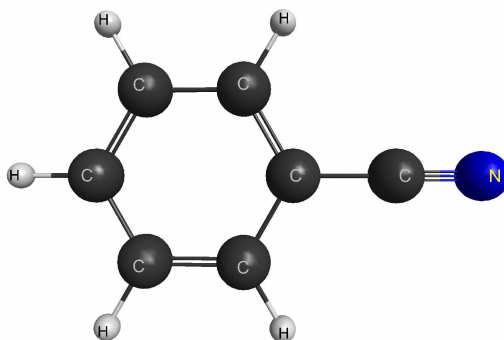


Figura 4.21: Estrutura geométrica do estado fundamental da molécula neutra de benzonitrila, pertencente ao grupo de simetria C_{2v} .

Para os cálculos de espalhamento, o alvo foi descrito dentro do grupo pontual C_{2v} a nível Hartree-Fock e utilizando o conjunto de base $5s5p3d$, enquanto funções difusas $4s4p$ foram adicionadas ao átomo de carbono mais próximo à parte positiva do dipolo (carbono inferior do anel benzênico, oposto ao radical ciano). O espaço de configurações dentro da aproximação SEP foi construído a partir de excitações simples de todos os orbitais ocupados do sistema para os 61 IVOs de menor energia, sendo estes empregados como orbitais de partícula e espalhamento. Logo, permitindo excitações com spin singlete e tripleto, foram obtidas um total de 71006 configurações. Este valor dividiu-se em 19564 configurações para a simetria A_1 , 15946 para a simetria A_2 , 17071 para a simetria B_1 e 18425 para a simetria B_2 .

Com um momento de dipolo calculado em 5,15 D, superestimando em 14% o valor experimental de 4,51 D [139], o procedimento de *Born-closure* foi adotado para incluir as correções para o potencial de longo alcance nas seções de choque. Deste modo, os valores de l_{SMC} foram selecionados como: $l_{\text{SMC}} = 2$ para energias de até 0,7 eV; $l_{\text{SMC}} = 3$ entre 0,74 e 2,5 eV; $l_{\text{SMC}} = 4$ entre 3,0 e 5,5 eV; $l_{\text{SMC}} = 5$ entre 5,6 e 7,3 eV; $l_{\text{SMC}} = 6$ entre 7,5 e 13 eV; $l_{\text{SMC}} = 7$ para 15 eV e $l_{\text{SMC}} = 9$ para 20 e 30 eV.

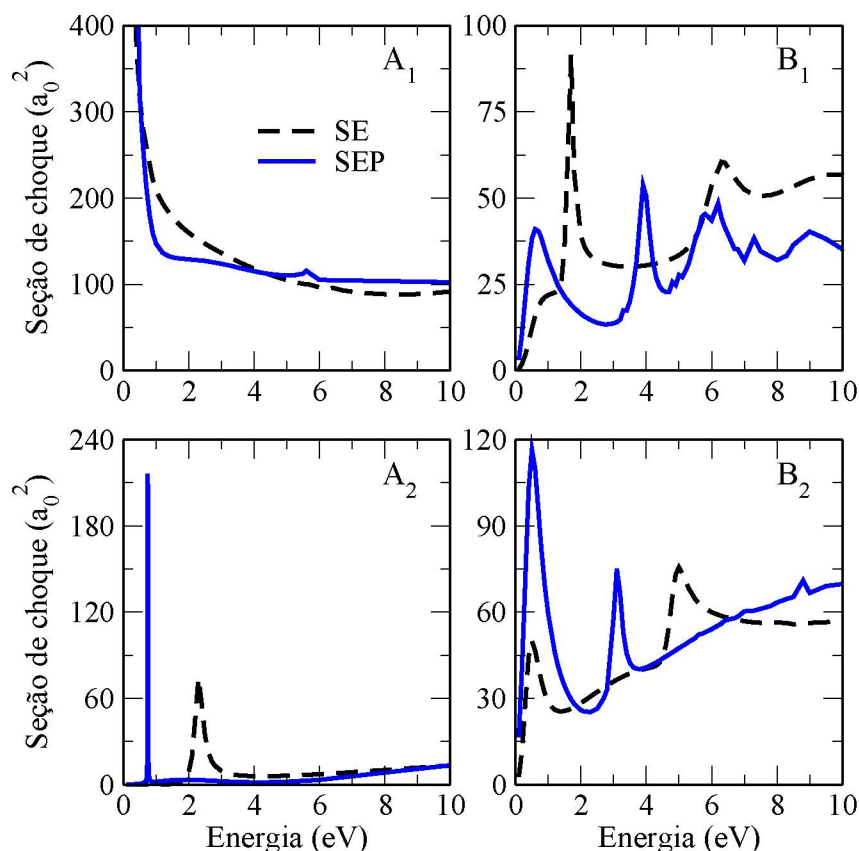


Figura 4.22: Decomposição da seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons pela benzonitrila, nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} .

Na Figura 4.22 são apresentadas as seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas de benzonitrila, calculadas nas aproximações SE e SEP e dispostas nas quatro representações irredutíveis do grupo C_{2v} . Na aproximação SE, observa-se a presença de três estruturas na simetria B_1 , centradas em 1,7, 6,3 e 9,5 eV, enquanto as simetrias A_2 e B_2 exibem uma ressonância cada, posicionadas nas energias de 2,3 e 5,0 eV, respectivamente. Entretanto, com a inclusão dos efeitos de polarização, as seções de choque a nível SEP revelam quatro ressonâncias de forma designadas por caráter π^* . A ressonância π_1^* de mais baixa energia localiza-se na simetria A_2 em torno de 0,75 eV, seguida pela ressonância π_2^* contida na simetria B_2 em 3,1 eV e, por fim, a simetria B_1 compreende as ressonâncias π_3^* e π_4^* localizadas nas energias mais altas de 3,9 eV e 5,9 eV. Nos experimentos de espectroscopia por transmissão eletrônica de Burrow *et al.* [89], os autores identificam estes estados ressonantes nas energias de 0,57 eV (π_1^*), 2,57 eV (π_2^*), 3,19 eV (π_3^*) e 4,6 eV (π_4^*). A Tabela 4.3 sumariza todos estes valores. De modo geral, os resultados teóricos aqui dispostos aproximam-se mais dos dados experimentais conforme a energia decresce, onde estados ressonantes em maiores energias apresentam uma discordância maior.

Adicionalmente, nota-se a ausência da primeira estrutura na simetria B_1 , a qual foi observada na seção de choque obtida a nível SE mas não mostra sinal na aproximação

Tabela 4.3: Posição em energia (eV) das ressonâncias de forma π^* da benzonitrila nas aproximações SE e SEP, enquanto compara-se com as medidas experimentais reportadas por Burrow *et al.* [89].

	$\pi_{lig}^* (B_1)$	$\pi_1^* (A_2)$	$\pi_2^* (B_2)$	$\pi_3^* (B_1)$	$\pi_4^* (B_1)$
SE	1,7	2,3	5,0	6,3	9,5
SEP	-0,0047	0,75	3,1	3,9	5,9
Burrow <i>et al.</i> [89]	—	0,57	2,57	3,19	4,6

SEP. Através da diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons na base de configurações desta representação irredutível, um autovalor negativo de $-4,7$ meV é previsto e associado à ressonância de forma que tornou-se um estado ligado π_{lig}^* . Esta informação, por sua vez, é corroborada pelo estudo experimental de Burrow *et al.* [89], onde os autores concluem que o estado fundamental do ânion (2B_1) da benzonitrila não foi observado no decorrer das medidas pois este seria um estado ligado por alguns décimos de elétron-volts, como de fato é apontado no presente trabalho. Através de cálculos de estrutura eletrônica a nível EOM-CCSD⁹, Gulania *et al.* [138] apontam que o estado fundamental 2B_1 do ânion¹⁰ é ligado por -78 meV na geometria de equilíbrio do ânion, mas é eletronicamente não-ligado quando calculado na geometria de equilíbrio da benzonitrila neutra.

Por fim, como a molécula suporta um estado ligado por dipolo, este é identificado na simetria totalmente simétrica A_1 com energia de ligação de $-29,4$ meV e o orbital correspondente é exibido na Figura 4.23a. Veja que Gulania *et al.* [138] reportaram uma energia de -24 meV para o DBS da benzonitrila, compatível com o valor identificado no presente trabalho.

Com o intuito de obter uma melhor compreensão acerca da origem destes estados do ânion da benzonitrila, efetuamos cálculos de estrutura eletrônica empregando o conjunto de base 6-31G(*d*) e a visualização dos orbitais desocupados de caráter de valência da molécula são exibidos na Figura 4.23. Além disso, como a benzonitrila pode ser entendida através da substituição de um átomo de hidrogênio do benzeno (C_6H_6 , simetria D_{6h}) por um grupo ciano, uma comparação entre ambos estimula uma discussão interessante. Sabendo-se que o benzeno possui duas ressonâncias π^* bem conhecidas, sendo uma duplamente degenerada na simetria E_{2u} em $1,15$ eV e outra na simetria B_{2g} em $4,85$ eV [140], apresentam-se na Figura 4.24 os LUMOs associados aos estados do ânion de benzeno obtidos de mesma maneira que os orbitais da benzonitrila.

⁹Do inglês, *equation-of-motion coupled-cluster with singles and doubles theory*.

¹⁰Sendo assim definido pois os autores identificam este estado em energia abaixo (mais estável) que o estado ligado por dipolo [138].

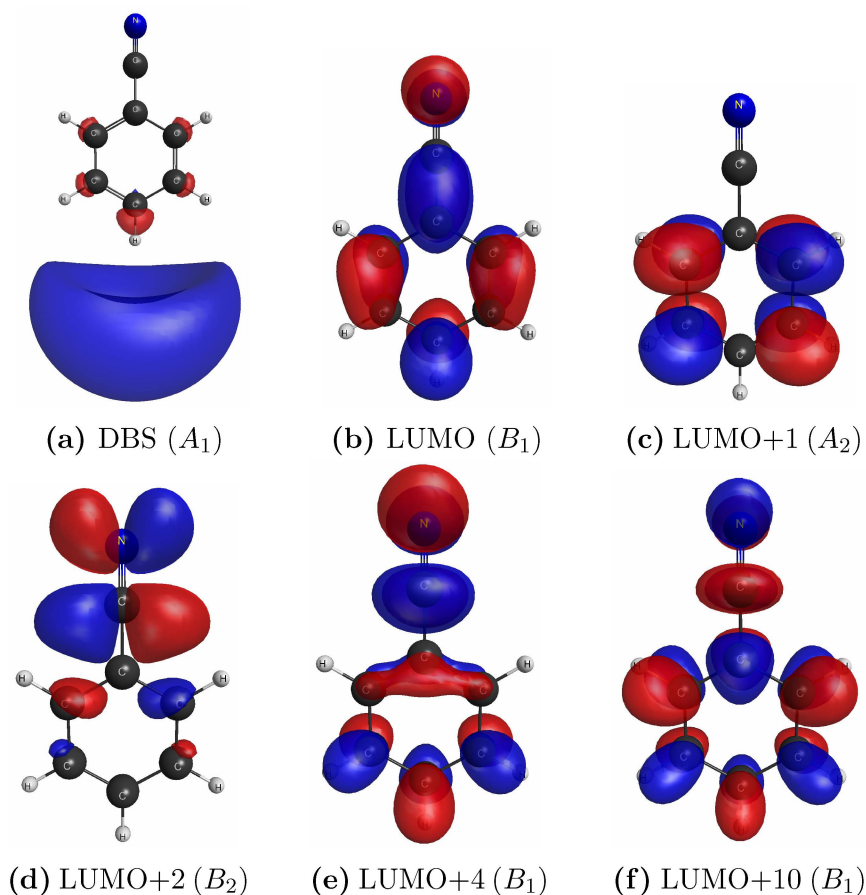


Figura 4.23: Representação dos orbitais referentes ao (a) DBS, (b) estado ligado π_{lig}^* e (c-f) demais ressonâncias π^* .

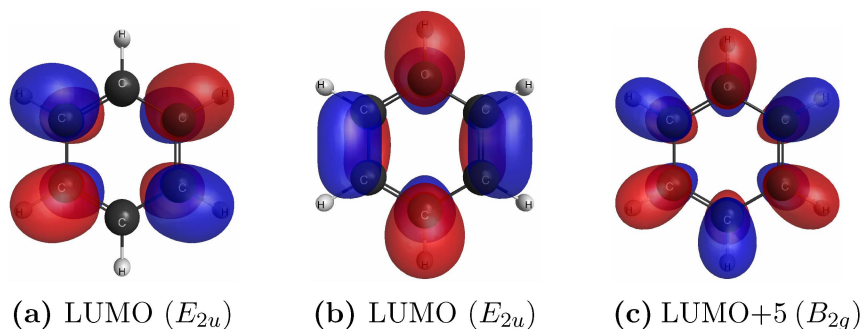


Figura 4.24: Representação dos orbitais virtuais π^* do benzeno.

É importante notar que tanto o benzeno quanto o ciano possuem, isoladamente, ressonâncias duplamente degeneradas, mas a combinação de ambos os grupos na benzonitrila torna por quebrar estas degenerescências em duas componentes. Da Figura 4.23b identifica-se que o LUMO (B_1) da benzonitrila, associado ao estado ligado π_{lig}^* , é simplesmente a combinação ligante (soma) entre a primeira componente do LUMO (E_{2u}) do benzeno com o orbital π_{CN}^* do ciano perpendicular ao plano da molécula. Já a segunda componente do LUMO (E_{2u}) do benzeno compõe o LUMO+1 (A_2) da benzonitrila, sendo este relacionado à primeira ressonância π_1^* . De maneira oposta, o LUMO+2 (B_2) é constituído majoritariamente pelo orbital π_{CN}^* do ciano paralelo ao plano

definido pela molécula e é coerente com o estado ressonante π_2^* . Por fim, as duas últimas ressonâncias π_3^* e π_4^* são associadas, respectivamente, ao LUMO+4 (B_1) e LUMO+10 (B_1) da benzonitrila, os quais são compostos pela combinação do LUMO+5 (B_{2g}) do benzeno com o orbital π_{CN}^* do ciano perpendicular ao plano. Portanto, a quebra de simetria do benzeno desdobra sua primeira ressonância em duas componentes na benzonitrila, onde uma é um estado ligado e a outra é uma ressonância em baixa energia. Outro ponto pertinente é que o estado ressonante $^2B_{2g}$ do benzeno é compreendido como a mistura de ressonância de forma e de caroço-excitado devido à proximidade com estados tripleto [140]. Este parece ser o caso também para a ressonância π_4^* da benzonitrila, dado que este estado relaciona-se ao anterior do benzeno (vide orbitais nas Figuras 4.23f e 4.24c) e a molécula em questão possui um estado excitado 3A_1 em energia próxima de 3,41 eV [136].

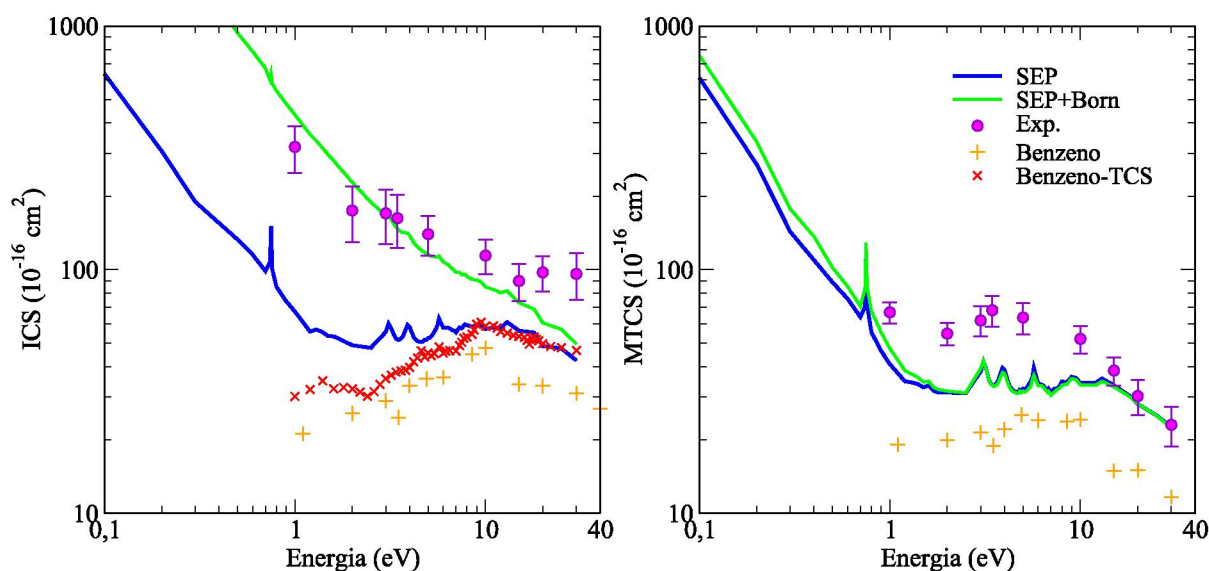


Figura 4.25: Seção de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela benzonitrila, nas aproximações SEP e SEP+Born, em comparação com as correspondentes seções de choque experimentais, fornecidas pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo. Adicionalmente, a seção de choque elástica [141] e total (TCS) [142] medidas para o benzeno são incluídas.

No que se segue, a Figura 4.25 exibe as seções de choque integral e de transferência de momento para a benzonitrila, nas aproximações SEP e SEP+Born, e as compara com os correspondentes dados experimentais da molécula, obtidos pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo. Com a influência dos efeitos de longo alcance do alto momento de dipolo da benzonitrila, especialmente em baixas energias de incidência, a ICS na aproximação SEP+Born exibe uma grande magnitude nesta região. Devido às ressonâncias da molécula posicionarem-se em baixas energias, a assinatura destes estados é, de certa forma, mascarada frente ao aumento significativo de magnitude na região. Ainda assim, de forma distinta dos resultados para as nitrilas anteriores, veja que há um acordo relativo entre a seção de choque a nível SEP+Born e os dados experimentais, embora os cálculos

superestimam o declive mais acentuado em baixas energias. De maneira oposta, apesar das MTCSs teóricas apresentarem menor magnitude do que a seção de choque medida na faixa compreendida pelas energias de 1 a 10 eV, é vista uma compatibilidade entre ambas seções de choque a partir de 15 eV.

De modo complementar, a Figura 4.25 também exhibe a seção de choque elástica [141] e total (TCS¹¹) [142] medidas para o benzeno. Evidentemente, a comparação entre as seções de choque da benzonitrila e do benzeno revela diferenças expressivas de magnitude para baixas energias de impacto, o que é naturalmente justificado pelo fato da primeira molécula caracterizar-se como polar enquanto o benzeno não possui momento de dipolo. Embora a TCS do benzeno posicione-se em concordância com a ICS SEP da benzonitrila para energias acima de 10 eV, ambas as ICSs elástica e total encontram-se em magnitude significativamente abaixo da seção de choque elástica medida para a benzonitrila. Este mesmo comportamento também é visto para as respectivas MTCSs elásticas das duas moléculas, porém neste caso é possível identificar um padrão similar no formato das curvas destes dados experimentais.

As seções de choque diferenciais para a benzonitrila calculadas nas aproximações SE, SEP e SEP+Born são apresentadas na Figura 4.26, dispostas para energias entre 1 e 30 eV. As DCSs medidas para o espalhamento elástico por benzonitrila também são exibidas. É possível identificar que o comportamento angular das DCSs a nível SEP+Born é condizente com o padrão indicado pelas seções de choque experimentais. Para energias acima de 15 eV, há um acordo considerável entre ambas as DCSs, especialmente para ângulos maiores que 40°. Esta concordância normalmente não é esperada para energias acima do limiar de abertura de canais inelásticos, onde as seções de choque elásticas costumam apresentar maior magnitude em vista do resultado medido em laboratório. Para a situação de energias mais baixas, o padrão relativo ao momento angular dominante é compatível entre as DCSs, mas a magnitude não necessariamente o é. Todavia, resalta-se que as ressonâncias da benzonitrila foram identificadas nas proximidades de 3 e 5 eV, o que justificaria uma maior diferença entre as DCSs nessas energias.

Por fim, as seções de choque elásticas obtidas experimentalmente para o benzeno [141] são apresentadas em conjunto na Figura 4.26. Chama-se atenção aqui para as DCSs medidas nas posições das ressonâncias do benzeno, em 1,1 e 4,9 eV, e que na verdade foram incluídas aos gráficos das DCSs em 1 e 5 eV da benzonitrila. Apesar de se observar certa diferença em magnitude entre as seções de choque diferenciais das duas moléculas, é interessante perceber que o comportamento angular das DCSs da benzonitrila é muito semelhante ao padrão correspondente no benzeno, sendo isto válido para praticamente todas as energias exibidas. Ou seja, a substituição de um átomo de hidrogênio do benzeno por um radical ciano parece não afetar significativamente as contribuições dos momentos angulares.

¹¹Seções de choque totais incluem efeitos de canais inelásticos além de apenas o elástico.

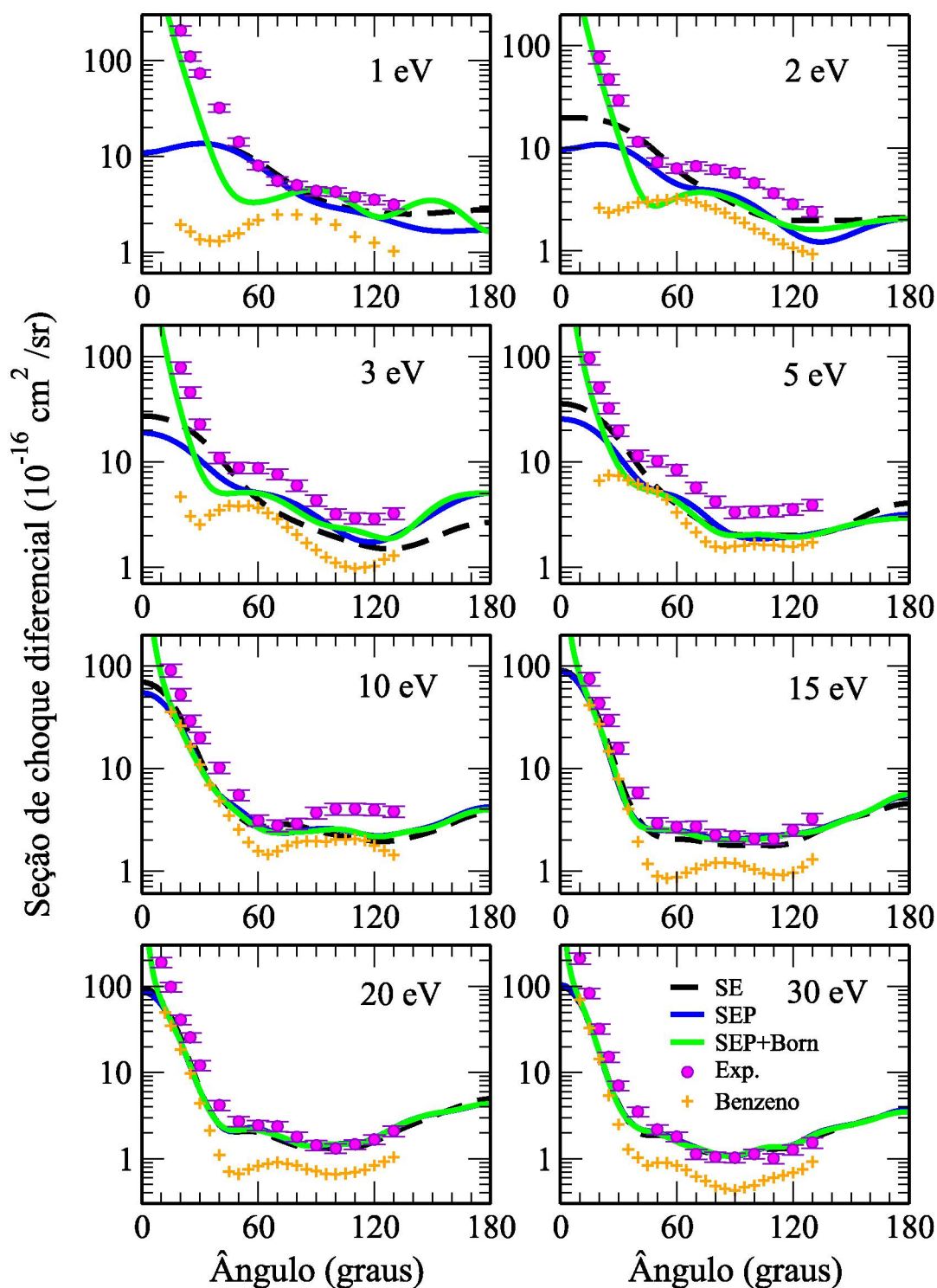


Figura 4.26: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons por benzonitrila na aproximação SE, SEP e SEP+Born, sendo comparadas aos correspondentes dados experimentais fornecidos pelo professor Dr. Murtadha A. Khakoo. Adicionalmente, as seções de choque elásticas medidas para o benzeno [141] são incluídas, onde exibe-se estes dados obtidos a 1,1 e 4,9 eV (benzeno) nos painéis listados por 1 e 5 eV.

CAPÍTULO 5

Halotano

Compostos halogenados são conhecidos pela contribuição no aquecimento global e o alto potencial de degradação da camada de ozônio [143]. Utilizado como anestésico inalável, o gás de halotano liberado na atmosfera sofre reações químicas que liberam radicais e átomos de bromo e cloro, os quais causam a destruição do ozônio estratosférico. Nesse cenário, Marotta *et al.* [144] mostraram que o íon negativo produzido em maior quantidade advindo do halotano em plasma de ar atmosférico é o Br^- , seguido pelo íon Cl^- . Experimentos de fotoabsorção na região do ultravioleta combinados a cálculos teóricos [55] reportam as principais transições eletrônicas decorrentes da promoção de elétrons desemparelhados dos átomos de bromo e cloro para orbitais moleculares de caráter antiligante σ^* . Enquanto a dinâmica de fotodissociação do halotano [145] demonstra que a quebra das ligações C–Br e C–Cl libera os átomos de bromo e cloro em seus correspondentes estados fundamental e excitados.

Anteriormente ao presente trabalho não foram encontrados estudos acerca da interação de elétrons com a molécula de halotano, bem como a decorrente dinâmica de dissociação. Portanto, neste capítulo apresentamos as seções de choque integrais e diferenciais calculadas para o espalhamento elástico de elétrons a baixas energias por moléculas de halotano. Ainda, este estudo faz parte de uma colaboração internacional com os grupos dos professores: Dr. Paulo Limão-Vieira, da Universidade Nova de Lisboa, e Dr. Gustavo García, do Instituto de Física Fundamental do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* na Espanha. Sendo assim, as seções de choque são comparadas aos dados experimentais e teóricos disponibilizados. Por fim, possíveis rotas de dissociação desencadeadas pelas ressonâncias de caráter σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* são investigadas.

5.1 Procedimentos computacionais

A estrutura otimizada da molécula no estado fundamental foi obtida empregando-se o pacote GAMESS [79] para cálculos de otimização de geometria a nível MP2, enquanto utilizamos o conjunto de base 6-31G(2d,1p). Na Figura 5.1 apresenta-se a visualização da

geometria de equilíbrio resultante, a qual pertence ao grupo pontual C_1 .

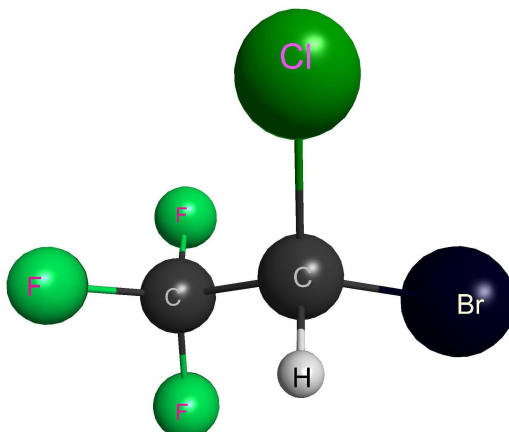


Figura 5.1: Estrutura geométrica de equilíbrio da molécula de halotano. Figura gerada com o programa MacMolPlt [80].

Tabela 5.1: Expoentes das funções de base gaussianas cartesianas empregadas para os átomos de carbono, flúor, cloro e bromo.

Tipo	Expoentes			
	Carbono	Flúor	Cloro	Bromo
<i>s</i>	12,49628	12,54558	10,49065	6,779740
<i>s</i>	2,470286	6,272790	6,836599	1,071059
<i>s</i>	0,614028	1,576479	2,420592	0,748707
<i>s</i>	0,184028	0,499283	0,513579	0,202254
<i>s</i>	0,039982	0,150680	0,188863	0,036220
<i>s</i>		0,077101	0,062954	0,009055
<i>p</i>	4,911060	9,852550	6,037205	4,789276
<i>p</i>	1,339766	2,330403	2,012401	1,856547
<i>p</i>	0,405869	0,462593	0,686842	0,664700
<i>p</i>	0,117446	0,154197	0,218056	0,265909
<i>p</i>		0,051399	0,071193	0,098552
<i>d</i>	0,603592	0,790820	1,611766	0,477153
<i>d</i>	0,156753	0,181887	0,328314	0,139024

O alvo foi descrito na aproximação de Hartree-Fock, no entanto o potencial produzido pelos núcleos e elétrons de caroço foi substituído por pseudopotenciais de BHS [59]. No caso dos elétrons de valência, estes foram representados por um conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas, geradas conforme o procedimento descrito na referência [66] e com seus devidos expoentes tabelados na Tabela 5.1. Sendo assim, para os átomos de carbono empregou-se 5 funções do tipo-*s*, 4 funções do tipo-*p* e 2 funções do

tipo- d ($5s4p2d$), enquanto a representação dos átomos de flúor, bromo e cloro foi dada pelo conjunto de 6 funções do tipo- s , 5 funções do tipo- p e 2 funções do tipo- d ($6s5p2d$). Para os átomos de hidrogênio utilizou-se a mesma base contraída de Dunning [81] adicionando-se uma função tipo- p já devidamente apresentada e com expoentes e coeficientes tabelados na Tabela 3.1 do Capítulo 3.

Os cálculos de espalhamento elástico de elétrons foi efetuado nas aproximações SE e SEP. Nesta última, os orbitais de partícula e espalhamento foram representados por MVOs [71] gerados no campo do cátion de carga +4. O espaço de configurações foi construído a partir do critério de energia proposto por Kossoski e Bettiga [86] com a energia de corte estabelecida em $\Delta = 0,12$ Hartree. Adicionalmente, incluiu-se todas as excitações simples com acoplamento singleto e tripleto, de modo que foram obtidas 39034 configurações.

O halotano possui momento de dipolo calculado em 1,52 D, o qual encontra-se em bom acordo com o valor de 1,41 D previsto experimentalmente [146]. Com o intuito de incluir os efeitos de longo alcance do potencial dipolar nas seções de choque, empregamos o procedimento *Born-closure* para incluir a contribuição de ondas parciais maiores no cálculo da amplitude de espalhamento. Para a aproximação SEP os l_{SMC} utilizados foram escolhidos como: $l_{SMC} = 1$ para 0,1 eV; $l_{SMC} = 2$ para 0,2–1,0 eV; $l_{SMC} = 3$ para 1,1–2,7 eV; $l_{SMC} = 4$ para 3,0–5,5 eV; $l_{SMC} = 5$ para 5,7–7,6 eV; $l_{SMC} = 6$ para 7,7–13 eV; $l_{SMC} = 7, 8, 9$ para 15, 20 e 30 eV, respectivamente; e $l_{SMC} = 10$ para 40 e 50 eV.

5.2 Resultados

A Figura 5.2 apresenta as seções de choque integral e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de halotano, exibidas para energias de até 14 eV. Ambas foram calculadas nas aproximações estático-troca, estático-troca mais polarização e considerando-se a correção de Born para o dipolo molecular. Na aproximação SE é possível identificar duas estruturas localizadas em 2,4 e 4,4 eV, sendo estas associadas a ressonâncias de forma σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* , respectivamente. Além disso, observa-se a presença de uma estrutura mais larga em torno de 9,2 eV. Com a inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos da aproximação SEP, nota-se a ausência da assinatura da ressonância σ_{CBr}^* na seção de choque, indicando que este estado do ânion deixou de ser ressonante e tornou-se um estado ligado. Através da diagonalização do Hamiltoniano de (N+1)-elétrons, obtém-se a energia de ligação deste estado em -0.12 eV. Ademais, a ressonância σ_{CCl}^* estabiliza-se em 1,4 eV, enquanto a estrutura larga em mais alta energia centraliza-se em torno de 7,5 eV. Duas outras estruturas podem ser observadas nas proximidades de 5 e 11,5 eV. Como esperava-se, os efeitos de longo alcance do dipolo apenas modificam a seção de choque em termos de um aumento de magnitude, principalmente a baixas energias de incidência, enquanto as posições das ressonâncias permanecem inalteradas.

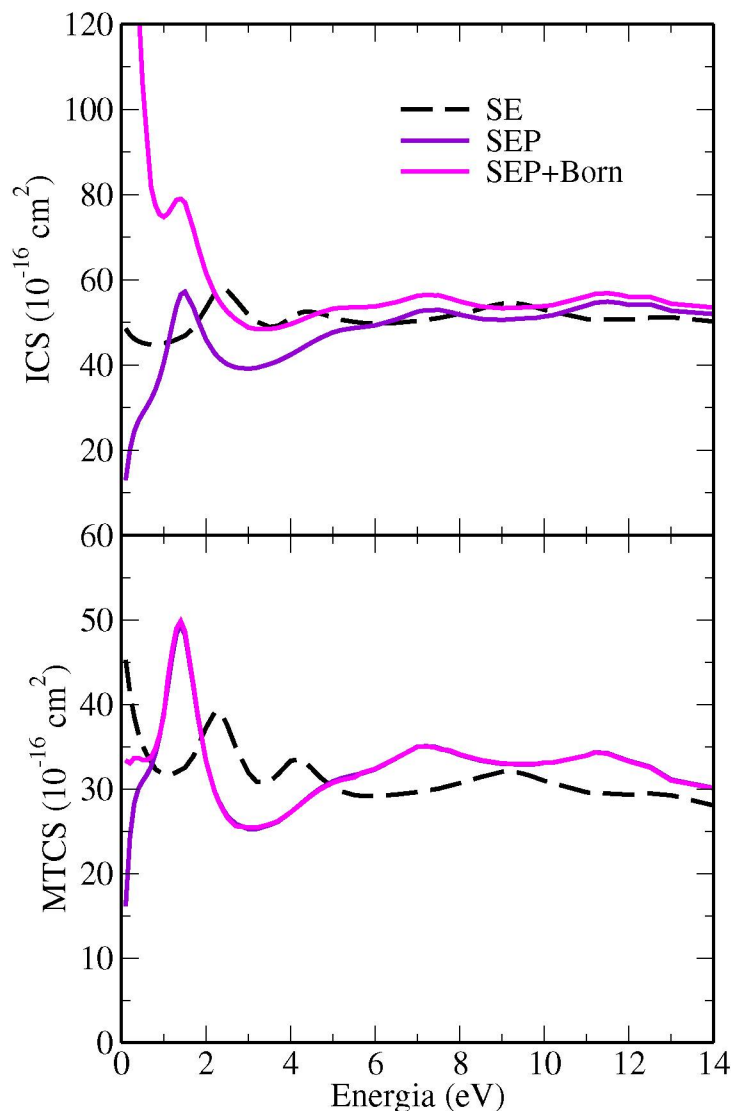


Figura 5.2: Seção de choque integral (painel superior) e de transferência de momento (painel inferior) para o espalhamento de elétrons por moléculas de halotano, obtidas nas aproximações SE, SEP e com a inclusão da correção de Born para o dipolo molecular SEP+Born.

A designação das ressonâncias como σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* foi aferida através da visualização dos primeiros orbitais desocupados com caráter de valência da molécula neutra. Portanto, a Figura 5.3 exhibe a representação gráfica do LUMO e LUMO+1 obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica. Estes foram realizados dentro da aproximação de Hartree-Fock empregando-se o conjunto de base 6-31G(*d*), enquanto utilizando a geometria otimizada em nível de cálculo e com as mesmas funções de base. Naturalmente, observa-se que estes são orbitais antiligantes centrados na ligação C–Br (LUMO) ou na ligação C–Cl (LUMO+1), sendo o primeiro associado ao estado ligado e o segundo relacionado à ressonância identificada na ICS. Adicionalmente, há relações empíricas de escala para estimar a energia de ressonâncias σ_{CX}^* (com X=Br, Cl) através da energia

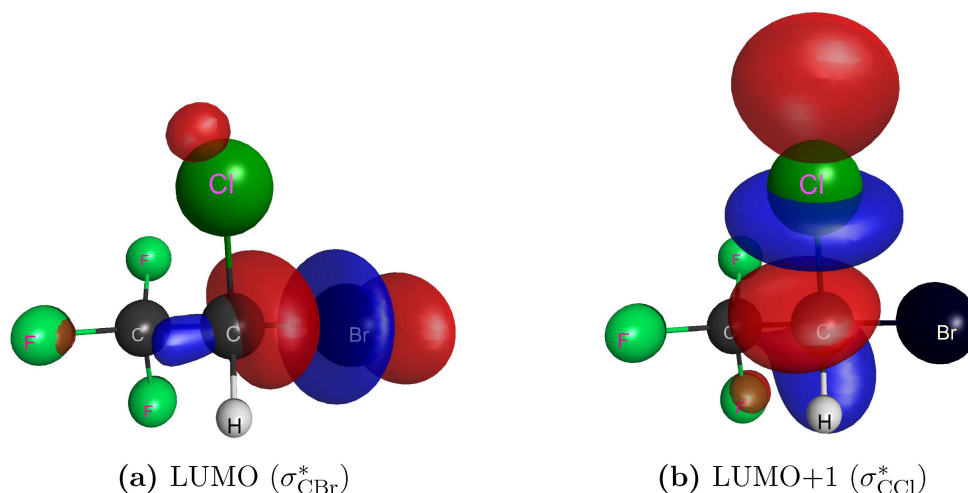


Figura 5.3: Representação gráfica dos dois primeiros orbitais virtuais da molécula de halotano, centrados majoritariamente nas ligações (a) C–Br e (b) C–Cl.

obtida para estes orbitais desocupados da molécula. Pshenichnyuk *et al.* [147] estudou uma série de bromo-alcenos e determinou a seguinte relação de escala para ressonâncias σ_{CBr}^* (em eV):

$$\text{VAE}_{\text{CBr}} = (\text{VOE} - 3,23)/0,99. \quad (5.1)$$

Em contrapartida, no caso de ressonâncias envolvendo orbitais do tipo σ_{CCl}^* , Aflatoon *et al.* [148] reportaram a expressão abaixo para um estudo sobre estados aniônicos temporários formados por moléculas de dicloro- e policloro-alcenos (em eV):

$$\text{VAE}_{\text{CCl}} = 0,90 \times \text{VOE} - 2,55. \quad (5.2)$$

Logo, as VAEs correspondentes são previstas em $-0,33$ eV para o estado ligado σ_{CBr}^* e $1,59$ eV para a ressonância σ_{CCl}^* . Estes valores encontram-se em boa concordância com as respectivas posições identificadas nas seções de choque do presente trabalho.

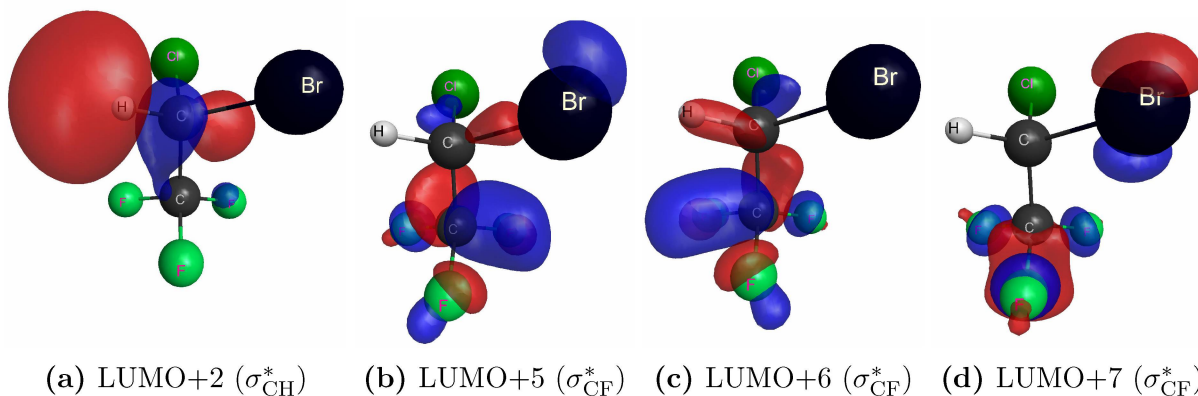


Figura 5.4: Representação gráfica dos orbitais virtuais σ^* nas ligações (a) C–H e (b-d) C–F do halotano.

Além disso, a visualização de outros orbitais virtuais com caráter de valência para o halotano podem conduzir a informações revelantes acerca de outros estados do ânion. Sendo assim, conforme a Figura 5.4, o LUMO+2 da molécula caracteriza-se como um orbital σ_{CH}^* localizado na ligação C–H. Três combinações diferentes de orbitais do tipo σ_{CF}^* nas ligações C–F também podem ser observadas no LUMO+5, LUMO+6 e LUMO+7. Isto indica a existência de ressonâncias associadas a estes orbitais desocupados do halotano, as quais estão possivelmente relacionadas às estruturas de maior largura observadas em energias de incidência mais altas (7,5 e 11 eV) nas seções de choque. Esta afirmação é fortalecida pela diagonalização do Hamiltoniano do sistema e construção dos orbitais de Dyson relativos aos seus pseudoestados (conforme equação 2.72 do Capítulo 2), onde identifica-se claramente um pseudoestado com orbital σ_{CH}^* em 7,51 eV e um pseudoestado com orbital σ_{CF}^* semelhante à Figura 5.4d em 10,95 eV.

Contudo, salienta-se que, conforme Ferreira da Silva *et al.* [55], o primeiro estado excitado da molécula de halotano ocorre em 6,13 eV, enquanto o limiar de ionização é de 11,2 eV. Nesse sentido, uma descrição adequada para situações de energias acima destes limiares deve contemplar a abertura de mais canais.

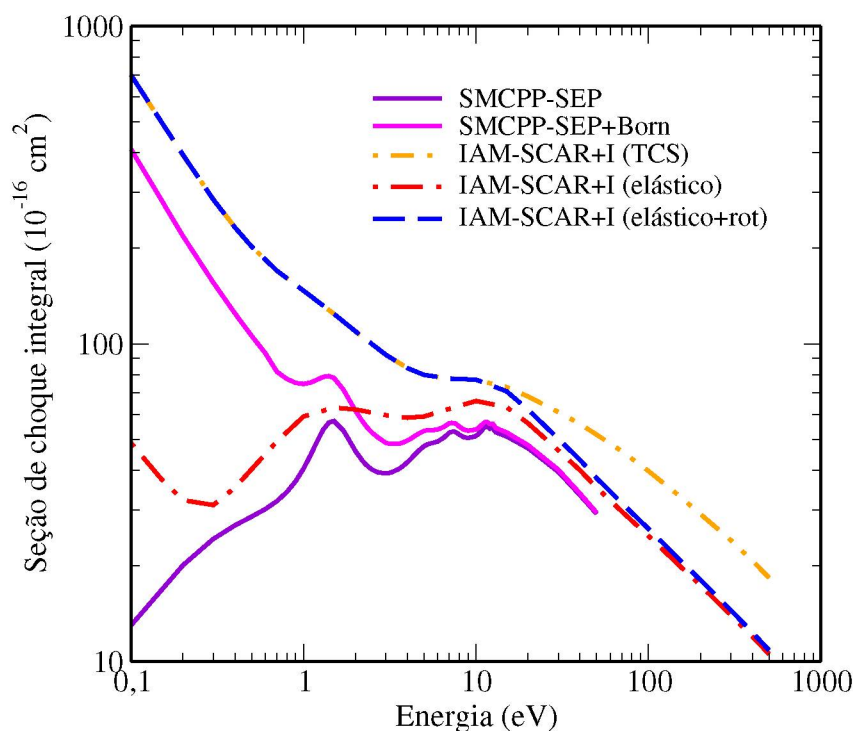


Figura 5.5: Seções de choque integrais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de halotano, calculadas para energias de até 500 eV com os métodos SMCPP (curvas cheias) e IAM-SCAR+I (curvas segmentadas).

Para a região de altas energias, na Figura 5.5 apresentam-se as seções de choque integrais para energias de até 50 eV, nas aproximações SEP e SEP+Born. Inclui-se também na figura os resultados teóricos obtidos pelo grupo do professor Gustavo García,

o qual empregou o método IAM-SCAR+I¹ para calcular as seções de choque elástica, rotacional e total para o halotano até energias mais elevadas de 500 eV. As assinaturas de ressonâncias são captadas apenas pela seção de choque do SMCPP, o que se justifica pelo fato do método IAM-SCAR+I não descrever adequadamente a região de energias muito baixas por se tratar de uma abordagem baseada na representação de átomos independentes. Uma diferença entre a magnitude das seções de choque obtidas para cada método pode ser observada, a qual diminui de intensidade conforme a energia aumenta mas que, de modo geral, aparenta uma mesma tendência em energias mais elevadas.

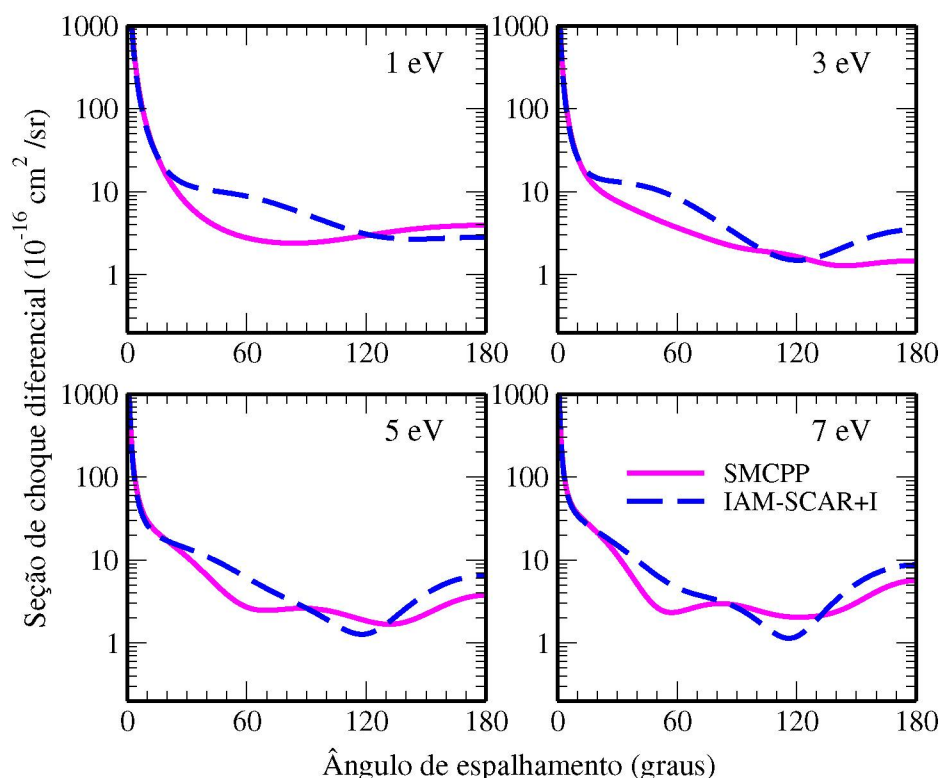


Figura 5.6: Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons por halotano em energias abaixo de 7 eV. Resultado SMCPP calculado na aproximação SEP+Born (curva magenta) e a correspondente DCS elástica+rotacional obtida com o IAM+SCAR+I (curva azul) [149].

As seções de choque diferenciais são apresentadas separadamente para energias de até 7 eV na Figura 5.6 e acima deste valor (10–50 eV) na Figura 5.7, onde ambas exibem apenas os resultados obtidos na aproximação SEP+Born. Referente à Figura 5.6, a quantidade de mínimos identificados nas DCSs transita de apenas um para dois mínimos bem definidos conforme a energia de impacto aumenta. Ou seja, a partir de 5 eV a seção de choque assume um padrão de onda do tipo *d* como dominante. Além disso, para efeitos de comparação, na figura também estão inclusas as DCSs calculadas pelo grupo espanhol através do método IAM-SCAR+I. Para baixos ângulos de espalhamento onde o efeito do

¹Do inglês, *independent atom model with screening corrected additivity rule including interference effects*.

momento de dipolo do alvo domina a DCS, há uma boa concordância entre ambas as curvas para a faixa de energia mostrada, o que torna por validar o tratamento aplicado ao dipolo nos cálculos. No caso de ângulos maiores, observa-se que o acordo entre as DCSs teóricas melhora conforme a energia de incidência aumenta. Note que as ressonâncias identificadas na ICS estão localizadas próximas às energias de 1 e 7 eV, o que influencia o comportamento das respectivas DCSs e poderia justificar maiores discrepâncias com as seções de choque IAM-SCAR+I. Mas, como mencionado anteriormente, deve-se levar em consideração que este último método não é válido para energias tão baixas quanto 1 eV.

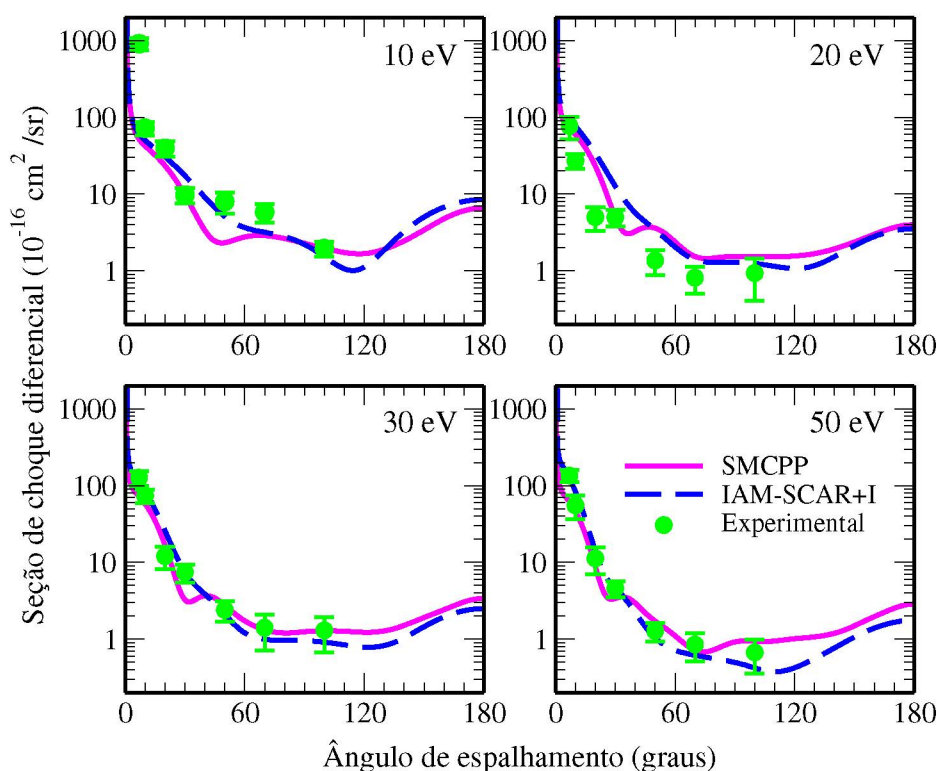


Figura 5.7: Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons por halotano para energias de 10 a 50 eV. Resultado SMCPP na aproximação SEP+Born (curva magenta), incluindo a seção de choque elástica+rotacional obtida com o IAM+SCAR+I (curva azul) e os dados experimentais apresentados as devidas barras de erro (círculo verde) [149].

Na Figura 5.7 estão contidas as DCSs para energias de 10, 20, 30 e 50 eV. Inclui-se a esta figura as DCSs obtidas por colaboradores, tais como os resultados teóricos na abordagem IAM-SCAR+I do grupo espanhol e os dados experimentais realizadas pelo grupo do professor Paulo Limão-Vieira em Portugal. É importante pontuar que estas seções de choque são medidas em unidades arbitrárias sendo necessária a normalização das mesmas com respeito às DCSs teóricas no ângulo escolhido de 30°. Sabemos que o método SMCPP fornece uma melhor descrição do espalhamento em energias mais baixas enquanto o IAM-SCAR+I trata mais adequadamente situações de energias mais altas. Portanto, a normalização das DCSs a 10 e 20 eV foi efetuada utilizando os resultados do

método SMCPP e o procedimento correspondente para 30 e 50 eV foi realizado com os dados do IAM-SCAR+I. Note que o comportamento da seção de choque não se altera neste processo, apenas a magnitude é modificada.

A seção de choque em 10 eV exibe dois mínimos bem definidos, caracterizando um padrão de onda d . Porém, na DCS em 20 eV estes mínimos tornam-se menos pronunciados enquanto posicionam-se em ângulos de espalhamento menores. De modo geral, os dados experimentais sugerem um comportamento semelhante e observamos um bom acordo qualitativo entre ambas as DCSs SMCPP e experimental. Por outro lado, como esperado, as seções de choque no modelo IAM-SCAR+I apresentam melhor concordância com os dados experimentais nas energias de 30 e 50 eV.

Para investigar mecanismos de dissociação relacionados aos estados temporários do ânion de halotano, uma série de cálculos foram efetuados considerando a geometria da molécula distendida individualmente em uma das ligações C–Br ou C–Cl. Este processo foi realizado com as demais coordenadas fixas e empregando os mesmos procedimentos computacionais aplicados anteriormente para a geometria de equilíbrio na aproximação SEP (Seção 5.1). Visto que não há simetria neste sistema contendo vários halogênios na composição, o que demanda um grande custo computacional, e sendo o foco de principal interesse aqui o comportamento das ressonâncias σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* frente ao estiramento das respectivas ligações reativas, então as seções de choque integrais não foram calculadas. Dessa maneira, a diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento na base de configurações foi efetuada com o intuito de obter os autovalores e autovetores dos pseudoestados associados. Enquanto estas energias fornecem estimativas para a posição da ressonâncias, os autovetores são utilizados na construção dos orbitais de Dyson (equação (2.72)) com os quais é possível designar o caráter dos estados. A partir destas informações calcula-se as curvas de energia potencial para os dois estados do ânion do halotano, as quais são apresentadas na Figura 5.8 em função das coordenadas C–X (X=Br, Cl).

A curva do estado σ_{CBr}^* sofre um forte relaxamento à medida que a ligação C–Br é esticada (painel superior da Figura 5.8), permanecendo abaixo da PEC do estado fundamental neutro. Consequentemente, o canal dissociativo que origina o fragmento Br^- é acessado pelo mecanismo direto que envolve apenas o estado ligado da molécula. Em contrapartida, a PEC do estado σ_{CCl}^* estabiliza-se conforme a distância da ligação C–Cl aumenta (painel inferior da Figura 5.8), posicionando-se abaixo da curva do neutro e indicando a formação do íon Cl^- . Diferente do caso anterior, note que na região em que a ressonância se encontra acima do estado neutro, ainda há a competição entre o processo de dissociação e a ejeção do elétron incidente que retorna a dinâmica dos núcleos à PEC de N elétrons. Adicionalmente, é possível identificar o acoplamento dos estados σ_{CCl}^* e σ_{CBr}^* , apontado pelo cruzamento entre suas curvas diabáticas de energia potencial. Na abordagem adiabática ocorre a troca entre o caráter dos dois estados

a partir da localidade do cruzamento evitado das PECs. Isto pode ser visualizado na Figura 5.9, onde os dois orbitais relacionados aos pseudoestados ressonantes (em ordem de energia) são apresentados para diferentes distâncias da ligação C–Cl e que torna evidente a inversão do caráter destes estados. Portanto o fragmento Cl^- também pode ser produzido a partir do mecanismo de dissociação indireta desencadeado pelo estado σ_{CBr}^* , através da transferência da carga extra desta ressonância para o estado dissociativo σ_{CCl}^* . Entretanto, este canal de fragmentação indireto é energeticamente menos favorável do que o processo de dissociação direto originando no íon Br^- , mediado através do estado ligado σ_{CBr}^* .

Estes resultados corroboram com os dados experimentais acerca da fragmentação do halotano decorrente da colisão com átomos de potássio [150]. Nesse caso, a formação de radicais negativos se dá após o canal dissociativo ser acessado por meio de um íon negativo temporário da molécula alvo, o qual é gerado pela transferência de elétrons do potássio (atua como doador) para a molécula de halotano. Este elétron adquirido vai ser posicionado em algum orbital desocupado da molécula, formando assim a ressonância. Segundo os dados mostram, os três íons identificados são decorrentes da perda de um átomo de halogênio, onde o ânion Br^- corresponde à aproximadamente 70–80% do total de fragmentos produzidos, seguido pelos íons Cl^- e F^- . Além disso, devido às medidas iniciarem em 1,7 eV, onde o único fragmento detectado é o Br^- , não há informações acerca do limiar de formação deste íon. Ou seja, este fragmento aniônico já é formado em energia abaixo do valor de 1,7 eV, o que é consistente com o estado ligado σ_{CBr}^* identificado na geometria de equilíbrio do halotano. Para os íons Cl^- e F^- , o limiar de energia deve ocorrer dentro das regiões de 1,7–4,7 eV e 4,7–8,4 eV, respectivamente. Portanto, é previsto que a quebra de ligações possa ocorrer de modo seletivo, dependendo da energia de colisão apropriada. Nesse contexto, entende-se que a transferência de elétrons induz a formação do estado ligado σ_{CBr}^* ou da ressonância de forma σ_{CCl}^* . E, mostramos no presente trabalho, que estes estados podem levar o sistema a evoluir conforme curvas de potencial dissociativas culminando na possibilidade de produção dos íons Br^- (energeticamente mais favorável) e Cl^- .

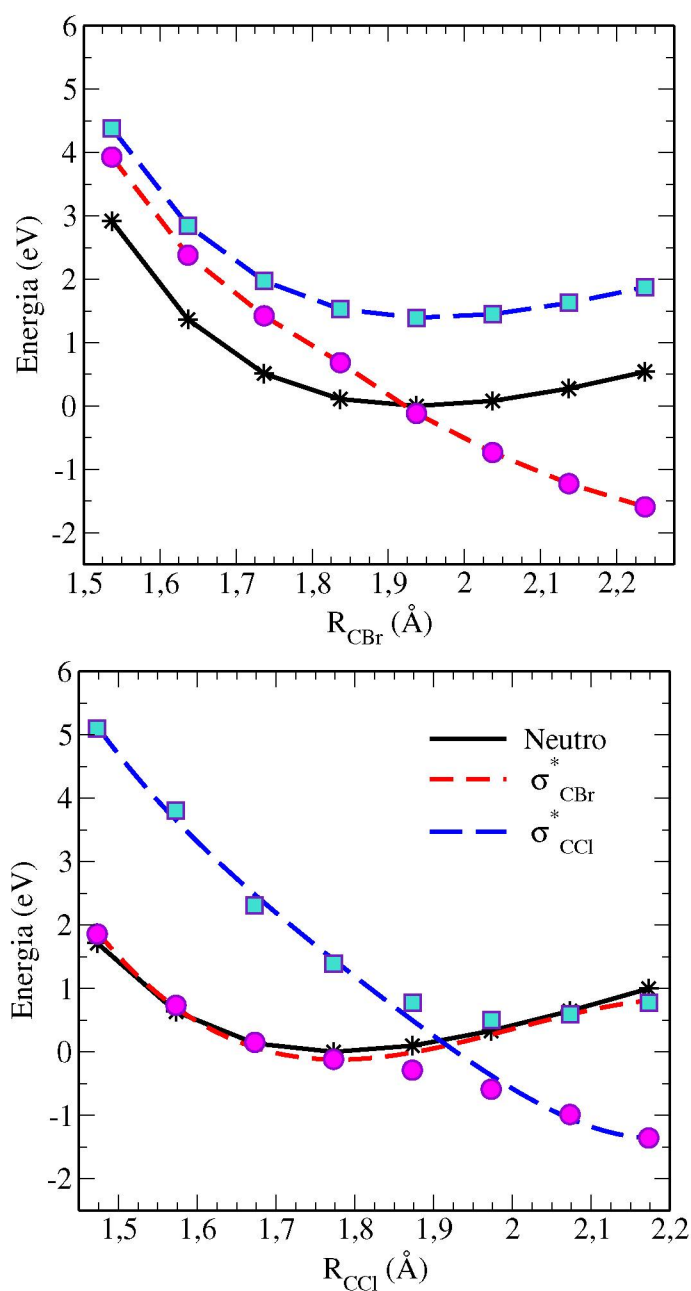


Figura 5.8: Curvas de energia potencial para o estado neutro e estados do ânion $\sigma^*(\text{C}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) da molécula de halotano em função das coordenadas $\text{C}-\text{Br}$ (painel superior) e $\text{C}-\text{Cl}$ (painel inferior). Círculos em magenta e quadrados em turquesa representam os resultados adiabáticos obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano de $N+1$ elétrons, nos quais os estados têm possibilidade de alterar seu caráter. As curvas segmentadas representam os estados diabáticos. Geometria de equilíbrio em $R_{\text{CBr}} = 1,94 \text{ \AA}$ e $R_{\text{CCl}} = 1,77 \text{ \AA}$.

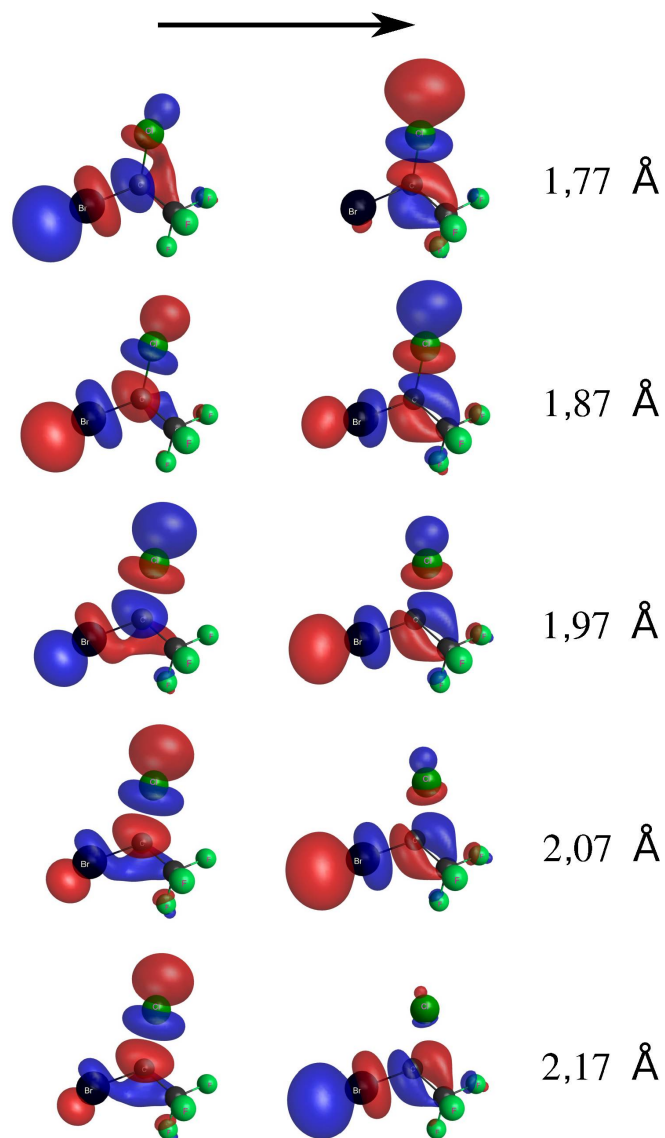


Figura 5.9: Orbitais de menor energia dos pseudoestados ressonantes (σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^*) do halotano para geometrias com diferentes distâncias de ligação R_{CCl} (indicada ao lado). A seta preta superior indica a ordem crescente da energia deste pseudoestados.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Nesta tese foram apresentadas as seções de choque elásticas para o espalhamento de elétrons por moléculas de interesse astrofísico e ambiental, sendo estas calculadas na aproximação de núcleos fixos e empregando-se o método Schwinger multicanal. O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar adequadamente o espectro de ressonâncias de forma dos sistemas e investigar o modo como estes estados se relacionam aos mecanismos de dissociação. A análise foi efetuada através de curvas de energia potencial da molécula neutra e de estados do ânion, construídas a partir de uma série de cálculos de espalhamento de elétrons enquanto distendia-se a ligação reativa de interesse da molécula.

Inicialmente o espalhamento de elétrons por moléculas de cianamida, na respectiva geometria de equilíbrio em fase gasosa, resultou na identificação de duas ressonâncias π^* em 2,1 e 2,9 eV e uma σ_{CN}^* posicionada em 4,6 eV. Estes valores encontram-se em excelente concordância com as energias estimadas através de uma relação de escala oriunda de cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que não há dados experimentais para comparação. Um estado ligado por dipolo também foi observado e, embora não visualizada na seção de choque, espera-se ainda a existência de ressonâncias σ_{NH}^* . Para investigar as rotas de dissociação viáveis, as seções de choque para diferentes distâncias da ligação simples C–N foram calculadas, onde identificou-se o comportamento de estabilização do estado ressonante σ_{CN}^* ao longo do estiramento da ligação, até o ponto em que este tornar-se um estado ligado do ânion. Dessa maneira, os resultados apresentados diferem de forma importante do estudo teórico publicado por Wang *et al.* [47]. O primeiro aspecto é que a cianamida deve apresentar duas ressonâncias π^* devido à ligação tripla do grupo ciano, e não apenas uma, tal qual reportada pelos autores. O segundo ponto é que a ressonância π^* não apresenta caráter dissociativo conforme a ligação C–N é esticada a partir da posição de equilíbrio. A terceira e última discrepância diz respeito à afirmação dos autores de que o mecanismo de dissociação que origina o íon CN^- seria desencadeado pela ressonância π^* em um processo direto, porém as discussões apresentadas no decorrer deste trabalho mostram que isto não é válido e a maior probabilidade é que este íon seja formado a partir de ressonâncias de caroço excitado em mais altas energias.

Em contrapartida, as ressonâncias π^* da cianamida devem ser os estados precursores do processo dissociativo que resulta na perda de um átomo de hidrogênio entre 2 e 3 eV, o que seria ocasionado através do acoplamento entre os estados do ânion $\pi^*/\sigma_{\text{NH}}^*$. O acoplamento entre o DBS e a ressonância σ_{NH}^* não origina uma barreira de potencial que permitiria a perda do hidrogênio, o que sugere a ausência de ressonâncias vibracionais de Feshbach. Logo, nenhum estado do ânion da cianamida explicaria a desidrogenação do sistema em energia de 1,5 eV. Sabendo-se que o experimento de DEA pode considerar o tautômero da cianamida na amostra, efetuamos cálculos de espalhamento para a carbodiimida revelando duas ressonâncias π^* , em 1,55 e 1,80 eV. Sendo assim, sugere-se que o sinal em mais baixa energia associado à perda de hidrogênio no experimento de DEA [45] advém do acoplamento entre os estados $\pi^*/\sigma_{\text{NH}}^*$ da carbodiimida. Como a geometria do tautômero favorece este acoplamento, a dissociação deve ocorrer mais rapidamente para a carbodiimida do que para a cianamida, enquanto a raridade do tautômero (1:400) deve ser compensada por altas seções de choque de DEA que contribuem nos dados detectáveis de DEA. Estes resultados evidenciam que tautômeros distintos podem deixar assinaturas na mesma reação dissociativa em dados de DEA.

Além disso, com a possibilidade de se estudar sistemas microssolvatados em água e com a atual crescente expansão do interesse da comunidade científica no tema, foi realizado um estudo preliminar do espalhamento de elétrons por dois complexos de cianamida com apenas uma molécula de água. Como já era esperado de trabalhos anteriores na literatura, para o complexo em que a água apresenta caráter doador de prótons na ligação de hidrogênio há uma estabilização na energia das ressonâncias π^* se comparadas às energias obtidas para o sistema em fase gasosa. De maneira contrária, a desestabilização dos estados ressonantes π^* é obtida quando a água tem papel de aceitadora de prótons na ligação de hidrogênio no complexo. A mesma análise não é válida para o caso da ressonância σ_{CN}^* , a qual é identificada em maior energia para ambos os complexos, se comparada ao estado correspondente da cianamida em fase gasosa. Por hora, ainda não há um entendimento acerca do mecanismo envolvido em tal comportamento.

Um conjunto de quatro outras nitrilas também foi estudado. As seções de choque calculadas para a acetonitrila exibiram bom acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura enquanto foi possível distinguir uma ressonância duplamente degenerada π^* em 2,8 eV e uma estrutura mais larga em torno de 7,5 eV, associada a uma ressonância σ^* . Embora a seção de choque não tenha revelado assinaturas ressonantes do tipo σ_{CH}^* , estes estados devem existir mas possivelmente com largura muito grande. Além da geometria de equilíbrio, efetuou-se cálculos de espalhamento para configurações da acetonitrila em que a ligação C–C foi esticada, o que resultou na possibilidade de distinguir a ressonância σ^* centralizando-se na ligação (C–C) e exibindo uma curva de energia potencial dissociativa. Entretanto, esta ressonância não indica ser responsável por

desencadear um processo dissociativo direto para originar o fragmento CN^- detectado em altas energias no experimento de DEA [115, 117]. Isto se deve ao baixo tempo de vida (maior largura) deste estado ressonante, o que favorece ejeção do elétron incidente antes que se tenha tempo de ocorrer a fragmentação do sistema. Similarmente à cianamida, a acetonitrila também apresenta o acoplamento entre o DBS e o estado do ânion σ_{CC}^* . Sugerimos ainda que a desidrogenação da acetonitrila entre 3,2–3,52 eV ocorre através de um mecanismo de dissociação indireto, onde a captura eletrônica no orbital π^* é sucedida pela transferência desta carga extra para o orbital σ_{CH}^* , induzindo a quebra da ligação C–H.

Para o cianeto de hidrogênio identificou-se uma ressonância π^* duplamente degenerada enquanto os resultados para a acrilonitrila exibem a presença de três ressonâncias π^* . Para o caso da benzonitrila, um estado ligado π_{lig}^* é previsto e quatro ressonâncias de forma π^* . A posição dos estados ressonantes para os três sistemas encontra-se em bom acordo com a correspondente energia experimental. Além disso, as seções de choque calculadas foram comparadas a dados disponíveis na literatura, quando possível, e ainda com as seções de choque experimentais fornecidas em colaboração com o professor Dr. M. A. Khakoo. De modo geral, embora estes resultados apresentem razoável concordância entre o formato das curvas, diferenças de magnitude significativas foram identificadas, principalmente na região de baixas energias dominada pelos efeito do alto (e superestimado) momento de dipolo das moléculas.

Finalmente, para o estudo acerca do halotano, foi possível identificar um estado ligado σ_{CBr}^* e uma ressonância caracterizada como σ_{CCl}^* , localizados em –0,12 e 1,4 eV, respectivamente. Estes valores concordam razoavelmente bem com as VAEs estimadas via lei de escala. Distinguiu-se ainda estruturas mais largas em torno de 5, 7,5 e 11,5 eV, sendo estas possivelmente relacionadas a estados σ_{CH}^* e σ_{CF}^* . Cálculos de espalhamento enquanto estica-se a distância da ligação C–Br resulta na curva de energia potencial do estado σ_{CBr}^* exibindo comportamento dissociativo, tal que relaciona-se este estado como precursor do mecanismo de fragmentação direto originando assim o íon Br^- . Nota-se a tendência de que as curvas adiabáticas dos estados σ^* cruzem-se para distâncias de ligação abaixo das que foram trabalhadas aqui, indicando um possível acoplamento entre estes estados nessa região. No caso em que a ligação C–Cl é esticada a partir da geometria de equilíbrio, a ressonância σ_{CCl}^* agora exhibe caráter dissociativo, possibilitando a quebra da ligação em questão e ocasionando na produção do íon Cl^- . Além disso, há um o cruzamento entre as curvas diabáticas do estados σ_{CBr}^* e σ_{CCl}^* , indicando que estes acoplam-se de modo que seja possível a transferência de carga extra do estado σ_{CBr}^* para o estado dissociativo σ_{CCl}^* . Este mecanismo de fragmentação indireto via ressonância σ_{CBr}^* também contribui para a formação do íon Cl^- , embora seja mais favorável que esta ressonância promova a dissociação direta para o íon Br^- . Estes resultados são corroborados por dados de transferência de elétrons por colisões de átomos de potássio com o halotano, onde

mostrou-se que a quebra da ligação ocorre de maneira seletiva, dependendo da energia de impacto.

De modo geral, percebemos que as nitrilas apresentam um espectro de ressonâncias semelhante, onde tanto a cianamida quanto a acetonitrila demonstram que o canal de desidrogenação via captura eletrônica em baixas energias decorre do acoplamento entre os estados π^*/σ^* . De certa forma isto fornece informação intuitiva do que se espera encontrar acerca dos mecanismos de dissociação envolvendo sistemas de nitrilas semelhantes. Além disso, mostramos que em uma mesma curva de DEA é possível identificar sinais de fragmentação não apenas do isômero mais estável, mas também de outros menos estáveis coexistentes em menor proporção na amostra sobre a qual o experimento é realizado. No caso presente, isto demonstra que diferentes tautômeros podem apresentar alta interação com o elétron incidente e rápida dissociação, tal que a sua raridade na amostra é compensada. Esta informação é importante e deve ser levada em conta principalmente em estudos de modelagem da evolução química em meio interestelar, onde processos dissociativos participam ativamente.

Embora os complexos de cianamida com água apresentem o comportamento esperado para as ressonâncias π^* , os estados σ^* não seguem este mesmo padrão. Mais estudos sistemáticos com moléculas contendo o mesmo tipo de ressonância devem ser efetuados, buscando-se a melhor descrição da polarização e reconhecer um padrão que justifique as tais observações. Além disso, fica em aberto ainda os mecanismos de dissociação para sistemas microssolvatados. Uma breve discussão foi apresentada em conjunto com resultados preliminares, onde esticamos inicialmente a ligação de interesse (C–N) no soluto, ao passo que os parâmetros restantes foram mantidos fixos. Apesar da menor largura das ressonâncias π^* e o comportamento dissociativo do estado σ^* indicarem a possibilidade da água favorecer os canais de fragmentação, deve-se ter cuidado com esta afirmação, uma vez que não é de toda válida enquanto não considerarmos a dissipação da energia extra para o meio (solvente). Este tema envolve grande complexidade no âmbito teórico e experimental, mas o interesse acerca destas questões vem crescendo nos últimos e, enquanto prosseguimos com novos cálculos, buscamos contribuir nesta área no futuro.

Publicações científicas

Os resultados desta tese renderam os seguintes artigos:

Theoretical and experimental cross sections for electron scattering from halothane

de autoria de Leticia S. Maioli, Márcio H. F. Bettega, Francisco Blanco, Gustavo García, Emanuele Lange, Paulo Limão-Vieira e Filipe Ferreira da Silva, publicado na revista *European Physical Journal D*, vol. **73**, página 181, no ano de 2019.

Low-energy electron scattering by cyanamide: anion spectra and dissociation pathways

de autoria de Leticia S. Maioli, Fábris Kossoski e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. **22**, página 7894, no ano de 2020.

Selective bond breaking of halothane induced by electron transfer in potassium collisions

de autoria de A. I. Lozano, L. S. Maioli, B. Pamplona, J. Romero, M. Mendes, F. Ferreira da Silva, F. Kossoski, M. Probst, D. Süß, M. H. F. Bettega, G. García e P. Limão-Vieira, publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. **22**, página 23837, no ano de 2020.

Além destes artigos, também foi publicado o seguinte trabalho no período de doutoramento:

Elastic scattering of electrons from chloroform

da autoria de B. A. Hlousek, M. F. Martin, M. Zawadzki, M. A. Khakoo, Giseli M. Moreira, Leticia S. Maioli, Márcio H. F. Bettega, L. E. Machado, V. A. S. da Mata, A. J. da Silva, I. Iga, M.-T. Lee, Manuel G. P. Homem, publicado na revista *Physical Review A*, vol. **100**, página 052709, no ano de 2019.

Referências

- [1] M. A. Lieberman; A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley and Sons, 1994.
- [2] D. Gupta. Brief review of electron collision studies of molecules relevant to plasma. *Applied Science and Convergence Technology*, 29:125–132, 2020.
- [3] L. G. Christophorou; J. K. Olthoff. *Fundamental electron interactions with the plasma processing gases*. Springer Science & Business Media, New York, 2004.
- [4] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Hunting; M. A. Huels; L. Sanche. Resonant formation of dna strand breaks by low-energy (3 to 20 ev) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [5] F. Martin; P. D. Burrow; Z. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0–4 ev electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6):068101, 2004.
- [6] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):423–486, 1973.
- [7] M. T. do N. Varella. O método multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: aspectos formais. *Physicae*, 1(1):45–53, 2000.
- [8] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical Review Letters*, 90(20):208102, 2003.
- [9] J. Simons. How do low-energy (0.1–2 ev) electrons cause DNA-strand breaks? *Accounts of Chemical Research*, 39(10):772–779, 2006.
- [10] A. M. Scheer; K. Aflatooni; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Bond breaking and temporary anion states in uracil and halouracils: implications for the DNA bases. *Physical Review Letters*, 92(6):068102, 2004.
- [11] S. Denifl; S. Ptasinska; M. Probst; J. Hrusak; P. Scheier; T. D. Märk. Electron attachment to the gas-phase DNA bases cytosine and thymine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(31):6562—6569, 2004.

- [12] L. Sanche. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *The European Physical Journal D*, 35(2):367–390, 2005.
- [13] R. Panajotovic; F. Martin; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Effective cross sections for production of single-strand breaks in plasmid DNA by 0.1 to 4.7 eV electrons. *Radiation Research*, 165(4):452–459, 2006.
- [14] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with DNA constituents. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(10–12):1258–1264, 2008.
- [15] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 125(7):074302, 2006.
- [16] C. Winstead; V. McKoy; S. d’A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8):085105, 2007.
- [17] I. Baccarelli; F. Sebastianelli; F.A. Gianturco; N. Sanna. Modelling dissociative dynamics of biosystems after metastable electron attachment: the sugar backbones. *European Physical Journal D*, 51:131–136, 2009.
- [18] E. Alizadeh; T. M. Orlando; L. Sanche. Biomolecular damage induced by ionizing radiation: The direct and indirect effects of low-energy electrons on DNA. *The Annual Review of Physical Chemistry*, 66:379, 2015.
- [19] T. C. Freitas; M. A. P. Lima; S. Canuto; M. H. F. Bettge. Electron collisions with the CH₂O-H₂O complex. *Physical Review A*, 80:062710, 2009.
- [20] T. C. Freitas; K. Coutinho; M. T. do N. Varela; M. A. P. Lima; S. Canuto; M. H. F. Bettge. Electron collisions with the HCOOH...(H₂O)_n complexes (n = 1, 2) in liquid phase: The influence of microsolvation on the π^* resonance of formic acid. *The Journal of Chemical Physics*, 138(17):174307, 2013.
- [21] E. M. de Oliveira; T. C. Freitas; K. Coutinho; M. T. do N. Varela; S. Canuto; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettge. Communication: Transient anion states of phenol...(H₂O)_n (n = 1, 2) complexes: Search for microsolvation signatures. *The Journal of Chemical Physics*, 141(5):051105, 2014.
- [22] A. Sieradzka; J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. I. pyridine-(H₂O)_n, n = 1, 2, 3, 5. *The Journal of Chemical Physics*, 147(3):034302, 2017.
- [23] A. Sieradzka; J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. II. thymine-(H₂O)_n, n = 1, 2, 3, 5. *The Journal of Chemical Physics*, 147(3):034303, 2017.

- [24] L. M. Cornetta; K. Coutinho; M. T. do N. Varella. Solvent effects on the π^* shape resonances of uracil. *The Journal of Chemical Physics*, 152(8):084301, 2020.
- [25] J. D. Gorfinkiel. Electron collisions with molecules and molecular clusters. *European Physical Journal D*, 74(51), 2020.
- [26] M. Smyth; J. Kohanoff; I. I. Fabrikant. Electron-induced hydrogen loss in uracil in a water cluster environment. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18):184313, 2014.
- [27] J. Kočíšek; A. Pysanenko; M. Fárník; J. Fedor. Microhydration prevents fragmentation of uracil and thymine by low-energy electrons. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(17):3401–3405, 2016.
- [28] M. Neustetter; J. Aysina; F. F. daSilva; S. Denifl. The effect of solvation on electron attachment to pure and hydrated pyrimidine clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(31):9124–9126, 2015.
- [29] J. Poštulka; P. Slavíček; J. Fedor; M. Fárník; J. Kočíšek. Energy transfer in microhydrated uracil, 5-fluorouracil, and 5-bromouracil. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(38):8965–8974, 2017.
- [30] N. J. Mason; B. Nair; S. Jheeta; E. Szymańska. Electron induced chemistry: a new frontier in astrochemistry. *Faraday Discussions*, 168:235–247, 2014.
- [31] M. C. Boyer; N. Rivas; A. A. Tran; C. A. Verish; C. R. Arumainayagam. The role of low-energy (≤ 20 eV) electrons in astrochemistry. *Surface Science*, 652:26–32, 2016.
- [32] C. R. Arumainayagam; R. T. Garrod; M. C. Boyer; A. K. Hay; S. T. Bao; J. S. Campbell; J. Wang; C. M. Nowak; M. R. Arumainayagam; P. J. Hodge. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. *Chemical Society Reviews*, 48(8):2293–2314, 2019.
- [33] A. Brack. Life in the solar system. *Advances in Space Research*, 24(4):417–433, 1999.
- [34] Z. R. Todd; K. I. Öberg. Cometary delivery of hydrogen cyanide to the early earth. *Astrobiology*, 20(9):1109–1120, 2020.
- [35] B. E. Turner; A. G. Kislyakov; H. S. Liszt; N. Kaifu. Microwave detection of interstellar cyanamide. *The Astrophysical Journal*, 201 :L149-L152, 1975, 201:L149–L152, 1975.

- [36] A. Coutens; E. R. Willis; R. T. Garrod; H. S. P. Müller; T. L. Bourke; H. Calcutt; M. N. Drozdovskaya; J. K. Jørgensen; N. F. W. Ligterink; M. V. Persson; G. Stéphan; M. H. D. van der Wiel; E. F. van Dishoeck; S. F. Wampfler. First detection of cyanamide (NH_2CN) towards solar-type protostars. *Astronomy and Astrophysics*, 612(A107):1–8, 2018.
- [37] G. Steinman; R. M. Lemmon; M. Calvin. Cyanamide: A possible key compound in chemical evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 52(1):27–30, 1964.
- [38] A. Schimpl; R. M. Lemmon; M. Calvin. Cyanamide formation under primitive Earth conditions. *Science* 147 (3654), 149-150., 147(3654):149–150, 1965.
- [39] C. Sleiman. G. El Dib; M. Rosi; D. Skouteris; N. Balucani; A. Canosa. Low temperature kinetics and theoretical studies of the reaction $\text{CN} + \text{CH}_3\text{NH}_2$: a potential source of cyanamide and methyl cyanamide in the interstellar medium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20:5478–5489, 2018.
- [40] M. Birk; M. Winnewisser. The rotation-vibration spectrum of gaseous carbodiimide (HNCNH). *Chemical Physics Letters*, 123(5):386–389, 1986.
- [41] M. Birk; M. Winnewisser; E. A. Cohen. The rotational-torsional spectrum of carbodiimide: a probe for the unusual dynamics. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 136(2):402–445, 1989.
- [42] F. Tordini; A. Bencini; M. Bruschi; L. De Gioia; G. Zampella; P. Fantucci. Theoretical study of hydration of cyanamide and carbodiimide. *Journal of Physical Chemistry A*, 107:1188–1196, 2003.
- [43] F. Duvernay; T. Chiavassa; F. Borget; J. P. Aycard. Experimental study of water-ice catalyzed thermal isomerization of cyanamide into carbodiimide: Implication for prebiotic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 126:7772–7773, 2004.
- [44] F. Duvernay; T. Chiavassa; F. Borget; J. P. Aycard. Carbodiimide production from cyanamide by UV irradiation and thermal reaction on amorphous water ice. *Journal of Physical Chemistry A*, 109:603–608, 2005.
- [45] K. Tanzer; A. Pelc; S. E. Huber; Z. Czupyt; S. Denifl. Low energy electron attachment to cyanamide (NH_2CN). *Journal of Chemical Physics*, 142:034301, 2015.
- [46] V. Ásgeirsson; C. A. Bauer; S. Grimme. Unimolecular decomposition pathways of negatively charged nitriles by ab initio molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:31017–31026, 2016.

- [47] K. Wang; S. Guo; J. Meng; X. Huang. Low-energy electron scattering from cyanamide. *Physical Review A*, 94:032703, 2016.
- [48] M. Heni; E. Illenberger. Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$), and benzonitrile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 73:127–144, 1986.
- [49] A. Pelc; S. E. Huber; C. Matias; Z. Czupyt; S. Denifl. Formation of negative ions upon dissociative electron attachment to the astrochemically relevant molecule aminoacetonitrile. *Journal of Physical Chemistry A*, 120:903–910, 2016.
- [50] V. Vuitton; P. Lavvas; R.V. Yelle; M. Galand; A. Wellbrock; G.R. Lewis; A.J. Coates; J.-E. Wahlund. Negative ion chemistry in Titan’s upper atmosphere. *Planetary and Space Science*, 57(13):1558–1572, 2009.
- [51] V. Mukundan and A. Bhardwaj. A model for negative ion chemistry in titan’s ionosphere. *The Astrophysical Journal*, 856(2):168, 2018.
- [52] H. Calcutt; J. K. Jørgensen; H. S. P. Müller; L. E. Kristensen; A. Coutens; T. L. Bourke; R. T. Garrod; M. V. Persson; M. H. D. van der Wiel; E. F. van Dishoeck; S. F. Wampfler. The ALMA-PILS survey: complex nitriles towards IRAS 16293-2422. *Astronomy & Astrophysics*, 616:A90, 2018.
- [53] B. A. McGuire; A. M. Burkhardt; S. Kalenskii; C. N. Shingledecker; A. J. Remijan; E. Herbst; M. C. McCarthy. Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($\text{c-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium. *Science*, 359:202–205, 2018.
- [54] I. Moppett. Inhalational anaesthetics. *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, 16(12):641–646, 2015.
- [55] F. Ferreira da Silva; D. Dufflot; S. V. Hoffmann; N. C. Jones; F. N. Rofrigues; A. M. Ferreira-Rodrigues; G. G. B. de Souza; N. J. Mason; S. Eden; P. Limão-Vieira. Electronic state spectroscopy of halothane as studied by ab initio calculations, vacuum ultraviolet synchrotron radiation, and electron scattering methods. *Journal of Physical Chemistry*, 119:8503–8511, 2015.
- [56] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473–2480, 1981.
- [57] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30(4):1734–1740, 1984.
- [58] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111–1118, 1993.

- [59] G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8):4199–4228, 1982.
- [60] E. M. de Oliveira; R. F. da Costa; S. d’A. Sanchez; A. P. P. Natalense; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; M. T. do N. Varella. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:1682–1689, 2013.
- [61] A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [62] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975.
- [63] S. Geltman. *Topics in atomic collision theory*. Academic Press, New York, 1969.
- [64] M. H. F. Bettega. Espalhamento de elétrons por moléculas através de pseudopotenciais local density. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [65] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. 2a. ed., Addison-Wesley, 1994.
- [66] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821–824, 1996.
- [67] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. 3a ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2017.
- [68] R. F. da Costa; F. J. da Paixão; M. A. P. Lima. Electron-impact excitation of H₂: minimal orbital basis for single configuration interaction. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(6):L129, 2004.
- [69] R. F. da Costa; F. J. da Paixão; M. A. P. Lima. Cross sections for electron-impact excitation of the H₂ molecule using the MOB-SCI strategy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(24):4363, 2005.
- [70] W. J. Hunt; W. A. Goddard III. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3(6):414, 1969.
- [71] C. W. Bauschlicher. The construction of modified virtual orbitals (MVO’s) wich are suited for configuration interaction calculations. *Journal of Chemical Physics*, 72(2):880, 1980.
- [72] R. Eisberg; R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1994.

- [73] J. V. Ortiz. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 153(7):070902, 2020.
- [74] D. Soltys; A. R. Langwald; A. Gniazdowska; A. Wisniewska; R. Bogatek. Inhibition of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) root growth by cyanamide is due to altered cell division, phytohormone balance and expansin gene expression. *Planta*, 236(5):1629–1638, 2012.
- [75] C. Cheng; S. Di; W. Zhang; L. Chen; Z. Tian; Z. Zhou; J. Diao. Determination of cyanamide residue in 21 plant-derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 239:529–534, 2018.
- [76] M. W. Powner; B. Gerland; J. D. Sutherland. Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature*, 459:239–242, 2009.
- [77] M. W. Powner; S. L. Zheng; J. W. Szostak. Multicomponent assembly of proposed DNA precursors in water. *Journal of the American Chemical Society*, 134:13889–13895, 2012.
- [78] C. Puzzarini; A. Gambi. A theoretical study on CH_2N_2 isomers: structure and energetics. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(1135), 2012.
- [79] M. W. Schmidt; K. K. Baldridge; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. H. Jensen; S. Koseski; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M. Dupuis; J. A. Montgomery. GAMESS: General atomic and molecular electronic structures systems. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11):1347, 1993.
- [80] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 16(3):133, 1998.
- [81] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *Journal of Chemical Physics*, 53(7):2823, 1970.
- [82] W. M. Haynes, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97a edição, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.
- [83] K. D. Jordan; F. Wang. Theory of dipole-bound anions. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 54:367–396, 2003.
- [84] P. Skurski; M. Gutowski; J. Simons. How to choose a one-electron basis set to reliably describe a dipole-bound anion. *International Journal of Quantum Chemistry*, 80:1024–1038, 2000.

- [85] W. Jabs; M. Winnewisser; S. P. Belov; F. Lewen; F. Maiwald; G. Winnewisser. The structure of carbodiimide HNCNH. *Molecular Physics*, 97(1-2):213–238, 1999.
- [86] F. Kossoski; M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from the azaderivatives of pyrrole, furan, and thiophene. *The Journal of Chemical Physics*, 138(23):234311, 2013.
- [87] E. M. de Oliveira; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez; R. F. da Costa; M. T. do N. Varella. Low-energy electron collisions with pyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 132(20):204301, 2010.
- [88] S. W. Staley; J. T. Strnad. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of Koopmans' theorem. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116–121, 1994.
- [89] P. D. Burrow; A. E. Howard; A. R. Johnston; K. D. Jordan. Temporary anion states of HCN, CH₃CN, CH₂(CN)₂, selected cyanoethylenes, benzonitrile, and tetracyanoquodimethane. *Journal of Physical Chemistry*, 96(19):7570–7578, 1992.
- [90] L. S. Maioli; M. H. F. Bettega. Low-energy-electron scattering by CH₃CN. *European Physical Journal D*, 71:322, 2017.
- [91] A. Modelli; D. Jones. Empty level structure and dissociative electron attachment cross sections in bromo and chloro dihaloalkanes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(27):7795–7801, 2009.
- [92] M. Tarana; K. Houfek; J. Horáček; I. I. Fabrikant. Dissociative electron attachment and vibrational excitation of CF₃Cl: Effect of two vibrational modes revisited. *Physical Review A*, 84(5):052717, 2011.
- [93] P. D. Burrow; G. A. Gallup; A. M. Scheer; S. Denifl; S. Ptasinska; T. Märk; P. Scheier. Vibrational feshbach resonances in uracil and thymine. *The Journal of Chemical Physics*, 124(12):124310, 2006.
- [94] F. Kossoski; M. T. do N. Varella. How does methylation suppress the electron-induced decomposition of 1-methyl-nitroimidazoles? *Journal of Chemical Physics*, 147:164310, 2017.
- [95] F. Kossoski; J. Kopyra; M. T. do N. Varella. Anion states and fragmentation of 2-chloroadenine upon low-energy electron collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:28958–28965, 2015.
- [96] P. Rawat; V. S. Prabhudesai; M. A. Rahman; N. Bhargava Ram; E. Krishnakumar. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to NH₃ and CH₄. *International Journal of Mass Spectrometry*, 277:96–102, 2008.

- [97] V. S. Prabhudesai; D. Nandi; A. H. Kelkar; E. Krishnakumar. Functional group dependent dissociative electron attachment to simple organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15):154309, 2008.
- [98] B. C. Ibănescu; M. Allan. Selectivity in bond cleavage in amines and thiols by dissociative electron attachment. *Journal of Physics: Conference Series*, 194(1):012030, 2009.
- [99] L. S. Maioli; F. Kossoski; M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering by cyanamide: anion spectra and dissociation pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22:7894–7902, 2020.
- [100] G. M. Chaban. Anharmonic vibrational spectroscopy of nitriles and their complexes with water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(20):4551–4556, 2004.
- [101] K. Coutinho; S. Canuto. *DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation (v2.9)*. University of São Paulo, 2003.
- [102] D. F. Pastega. Colisões de elétrons de baixa energia com sistemas em fase gasosa e líquida. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [103] L. M. Cornetta. Processos eletro-induzidos em complexos de timina e uracila. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2019.
- [104] G. M. Moreira. Espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: espalhamento elástico, acoplamento multicanal e microssolvatação. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2020.
- [105] R. Meißner; J. Kočíšek; L. Feketeová; J. Fedor; M. Fárník; P. Limão-Vieira; E. Illenberger; S. Denifl. Low-energy electrons transform the nimorazole molecule into a radiosensitiser. *Nature Communications*, 10:2388, 2019.
- [106] R. Bhattacharya; S. J. S. Flora. Chapter 19 - Cyanide toxicity and its treatment. In R. C. Gupta, editor, *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, pages 255–270. Academic Press, San Diego, 2009.
- [107] R. R. Dash; A. Gaur; C. Balomajumder. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1):1–11, 2009.
- [108] N. Gupta; C. Balomajumder; V. K. Agarwal. Enzymatic mechanism and biochemistry for cyanide degradation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 176:1–13, 2010.

- [109] K. D. Jordan; P. D. Burrow. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 11(9):341, 1978.
- [110] A. P. Hitchcock; M. Tronc; A. Modelli. Electron transmission and inner-shell electron energy loss spectroscopy of CH₃CN, CH₃NC, CH₃SCN and CH₃NCS. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8):3068, 1989.
- [111] F. Edard; A. P. Hitchcock; M. Tronc. π^* and σ^* shape resonances in the vibrational excitation of HCN, CH₃CN, and CH₃NC by low-energy electron impact. *Journal of Physical Chemistry*, 94:2768–2774, 1990.
- [112] M. M. Fujimoto; E. V. R. de Lima; J. Tennyson. Elastic scattering of low-energy electrons by CH₃CN and CH₃NC molecules. *The European Physical Journal D*, 69(6):153, 2015.
- [113] M. Zawadzki; M. A. Khakoo. Low energy differential elastic electron scattering from acetonitrile (CH₃CN). *The Journal of Chemical Physics*, 149(12):124304, 2018.
- [114] J. A. Stockdale; F. J. Davis; R. N. Compton; C. E. Klotz. Production of negative ions from CH₃X molecules (CH₃NO₂, CH₃CN, CH₃I, CH₃Br) by electron impact and by collisions with atoms in excited Rydberg states. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11):4279–4285, 1974.
- [115] W. Sailer; A. Pelc; P. Limão-Vieira; N. J. Mason; J. Limtrakul; P. Scheier; M. Probst; T. D. Märk. Low energy electron attachment to CH₃CN. *Chemical Physics Letters*, 381(1–2):216–222, 2003.
- [116] P. R. Brooks; P. W. Harland; S. A. Harris; T. Kennair; C. Redden; J. F. Tate. Steric effects in electron transfer from potassium to π -bonded oriented molecules CH₃CN, CH₃NC, and CCl₃CN. *Journal of the American Chemical Society*, 129(50):15572–15580, 2007.
- [117] H. Li; X.-F. Gao; X. Meng; S. X. Tian. Dissociative electron attachment to molecular acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(42):9089–9095, 2019.
- [118] C. Desfrancois; H. Abdoul-Carime; N. Khelifa; J. P. Schermann. From $1/r$ to $1/r^2$ potentials: Electron exchange between rydberg atoms and polar molecules. *Physical Review Letters*, 73(18):2436–2439, 1994.
- [119] S. K. Srivastava; H. Tanaka; A. Chutjian. Elastic scattering of intermediate energy electrons by HCN. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4):1493–1497, 1978.

- [120] O. May; D. Kubala; M. Allan. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to HCN and DCN. *Physical Review A*, 82:010701, 2010.
- [121] A. Jain; D. W. Norcross. Ab initio calculations of low-energy electron scattering by HCN molecules. *Physical Review A*, 32(1):134, 1985.
- [122] H. N Varambhia; J. Tennyson. Electron collision with the HCN and HNC molecules using the R-matrix method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(6):1211–1223, 2007.
- [123] M. Ehara; Y. Kanazawa; T. Sommerfeld. Low-lying π^* resonances associated with cyano groups: A CAP/SAC-CI study. *Chemical Physics*, 482:169–177, 2017.
- [124] A. G. Sanz; M. C. Fuss; F. Blanco; F. Sebastianelli; F. A. Gianturco; G. García. Electron scattering cross sections from HCN over a broad energy range (0.1-10000 eV): Influence of the permanent dipole moment on the scattering process. *The Journal of Chemical Physics*, 137(12):124103, 2012.
- [125] S. T. Chourou; A. E. Orel. Dissociative electron attachment to HCN and HNC. *Physical Review A*, 80:032709, 2009.
- [126] C. Winstead; V. McKoy. Electron collisions with nitrous oxide. *Physical Review A*, 57(5):3589, 1998.
- [127] P. Skurski; M. Gutowski; J. Simons. Ab initio electronic structure of HCN^- and HNC^- dipole-bound anions and a description of electron loss upon tautomerization. *The Journal of Chemical Physics*, 114(17):7443–7449, 2001.
- [128] G. Herzberg. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1966.
- [129] R. F. da Costa; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; M. C. A. Lopes; L. R. Hargreaves; G. Serna; M. A. Khakoo. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. *Physical Review A*, 85:062706, 2012.
- [130] F. Motte-Tollet; D. Messina; M.-J. Hubin-Franskin. Electronic and vibrational excitation of acrylonitrile by low and intermediate energy electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 103(1):80–89, 1995.
- [131] S. Eden; P. Limão-Vieira; P. Kendall; N. J. Mason; S. V. Hoffmann; S. M. Spyrou. High resolution photo-absorption studies of acrylonitrile, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, and acetonitrile, CH_3CN . *European Physical Journal D*, 26:201–210, 2003.
- [132] K. Regeta; M. Allan. Autodetachment dynamics of acrylonitrile anion revealed by two-dimensional electron impact spectra. *Physical Review Letters*, 110:203201, 2013.

- [133] K. Regeta; M. Allan. Two-dimensional spectra of electron collisions with acrylonitrile and methacrylonitrile reveal nuclear dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 142(18):184307, 2015.
- [134] M. A. Khakoo; S. M. Khakoo; A. Sakaamini; B. A. Hlousek; L. R. Hargreaves; J. Lee; R. Murase. Low-energy elastic electron scattering from ethylene: elastic scattering and vibrational excitation. *Physical Review A*, 93:012710, 2016.
- [135] I. C. Walker; A. Stamatovic; S. F. Wong. Vibrational excitation of ethylene by electron impact: 1-11 ev. *The Journal of Chemical Physics*, 69(12):5532–5537, 1978.
- [136] A. R. Dixon; D. Khuseynov; A. Sanov. Benzonitrile: Electron affinity, excited states, and anion solvation. *The Journal of Chemical Physics*, 143(13):134306, 2015.
- [137] N. Kirnosov; L. Adamowicz. Configuration and energy landscape of the benzonitrile anion. *Chemical Physics Letters*, 676:32–38, 2017.
- [138] S. Gulania; T.-C. Jagau; A. Sanov; A. I. Krylov. The quest to uncover the nature of benzonitrile anion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22:5002–5010, 2020.
- [139] K. Wohlfart; M. Schnell; J.-U. Grabow; J. Küpper. Precise dipole moment and quadrupole coupling constants of benzonitrile. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 247(1):119–121, 2008.
- [140] I. Nenner; G. J. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and *N*-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and *s*-triazine. *The Journal of Chemical Physics*, 62(5):1747, 1975.
- [141] H. Cho; R. J. Gulley; K. Sunohara; M. Kitajima; L. J. Uhlmann; H. Tanaka; S. J. Buckman. Elastic electron scattering from C_6H_6 and C_6F_6 . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(6):1019–1038, 2001.
- [142] F. Costa; L. Álvarez; A. I. Lozano; F. Blanco; J. C. Oller; A. Muñoz; A. S. Barbosa; M. H. F. Bettega; F. Ferreira da Silva; P. Limão-Vieira; R. D. White; M. J. Brunger; G. García. Experimental and theoretical analysis for total electron scattering cross sections of benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 151(8):084310, 2019.
- [143] Y. Ishizawa. General anesthetic gases and the global environment. *Anesthesia & Analgesia*, 112:213–217, 2011.
- [144] E. Marotta; E. Bosa; G. Scorrano; C. Paradisi. Positive and negative ion chemistry of the anesthetic halothane (1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane) in air plasma at atmospheric pressure. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(3):391–396, 2005.

- [145] A. Saha; M. N. Kawade; H. P. Upadhyaya; A. Kumar; P. D. Naik. Photoexcitation of 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halothane) to repulsive surface $n\sigma^*(C-Br)$ at 234 nm: Dynamics of C–Br and C–Cl bond rupture. *Chemical Physics*, 416:1–10, 2013.
- [146] D. Fenclová; V. Dohnal. (vapour+liquid) equilibria and limiting activity coefficients for the three binary mixtures formed from 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-ethane (freon 113), 1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (halothane), and 1-bromo-2-chloro-1,1,2-trifluoroethane (isohalothane). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22:219–224, 1990.
- [147] S. A. Pshenichnyuk; N. L. Asfandiarov; P. D. Burrow. A relation between energies of the short-lived negative ion states and energies of unfilled molecular orbitals for a series of bromoalkanes. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 56(6):1268–1270, 2007.
- [148] G. A. Gallup; P. D. Burrow K. Aflatooni. Temporary anion states of dichloroalkanes and selected polychloroalkanes. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:7359–7369, 2000.
- [149] L. S. Maioli; M. H. F. Bettega; F. Blanco; G. García; E. Lange; P. Limão-Vieira; F. Ferreira da Silva. Theoretical and experimental cross sections for electron scattering from halothane. *European Physical Journal D*, 73(181), 2019.
- [150] A. I. Lozano; L. S. Maioli; B. Pamplona; J. Romero; M. Mendes; F. Ferreira da Silva; F. Kossoski; M. Probst; D. Süß; M. H. F. Bettega; G. García; P. Limão-Vieira. Selective bond breaking of halothane induced by electron transfer in potassium collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22:23837–23846, 2020.
- [151] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [152] N. H. Morgon; K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [153] H. J. C. Berendsen; J. R. Grigera; T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [154] R. C. Rizzo; W. L. Jorgensen. OPLS All-Atom Model for amines: resolution of the amine hydration problem. *Journal of the American Chemical Society*, 121(20):4827–4836, 1999.
- [155] M. L. P. Price; D. Ostrovsky; W. L. Jorgensen. Gas-phase and liquid-state properties of esters, nitriles, and nitro compounds with the OPLS-AA force field. *Journal of Computational Chemistry*, 22(13):1340–1352, 2001.

Apêndices

APÊNDICE A

Descrição do alvo

Para descrever a estrutura eletrônica da molécula alvo, seus estados iniciais e finais, utilizamos o método de Hartree-Fock (HF) dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [61, 151]. Dessa maneira, o problema torna-se descrever N elétrons em um campo eletrostático de M núcleos, onde a dinâmica eletrônica e nuclear foi desacoplada. O Hamiltoniano molecular (em unidades atômicas¹) separa-se em dois termos:

$$H = H_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (\text{A.1})$$

onde H_{el} é o Hamiltoniano eletrônico, dado pela equação (2.3), enquanto o segundo termo refere-se ao potencial de repulsão entre os núcleos, sendo esta constante dentro da aproximação de núcleos fixos. Portanto, basta-nos resolver o Hamiltoniano eletrônico.

Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda eletrônica do estado fundamental de um sistema de N elétrons ($|\Phi_0\rangle$) é escrita como o produto antissimetrizado (determinante de Slater) de funções de uma partícula χ_i , denominados spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (\text{A.2})$$

Por outro lado, cada spin-orbital χ_i resulta do produto entre uma função espacial de um elétron ψ (orbital molecular) e a parte de spin, $\alpha(\omega)$ (*up*) ou $\beta(\omega)$ (*down*):

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Note que temos três coordenadas espaciais \vec{r} e uma coordenada de spin ω , portanto cada spin-orbital depende de quatro coordenadas combinadas em \vec{x} .

O valor esperado para a energia eletrônica do estado fundamental (E_0) é o valor médio de H_{el} para o estado $|\Phi_0\rangle$, ou seja, é dada por:

¹Neste sistema considera-se $\hbar = m_e = e = 1$, enquanto a energia é dada em unidades de Hartree (equivalente a $\sim 27,21$ eV).

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Neste ponto, aplica-se o princípio variacional, em que esta energia será um funcional dos spin-orbitais ($E_0[\{\chi_j\}]$). De modo a identificar o melhor conjunto de spin-orbitais $\{\chi_j\}$ que minimizam esta energia, impõe-se que estes spin-orbitais permaneçam ortonormais entre si:

$$\int \chi_j^*(\vec{x}_1) \chi_k(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = [j|k] = \delta_{jk}, \quad (\text{A.5})$$

e, desta maneira, este cálculo deve ser efetuado sob o seguinte vínculo:

$$[j|k] - \delta_{jk} = 0. \quad (\text{A.6})$$

Portanto, construímos o funcional para os spin-orbitais, o qual está sujeito à restrição acima, da seguinte forma:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j\}] = E_0[\{\chi_j\}] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kj} ([j|k] - \delta_{jk}), \quad (\text{A.7})$$

onde ε_{kj} são os multiplicadores de Lagrange. O funcional apresentará seu valor mínimo a partir da imposição de que $\delta \mathcal{L}[\{\chi_j\}] = 0$, ou, em outros termos, exige-se a condição de que este funcional seja estacionário sob pequenas variações do tipo $\chi_j \rightarrow \chi_j + \delta \chi_j$. Ao final, obtém-se um conjunto de N equações integro-diferenciais acopladas não lineares para os spin-orbitais, denominadas equações de Hartree-Fock [61] para um elétron ocupando o spin-orbital j :

$$f(1)\chi_j(\vec{x}_1) = \varepsilon_j \chi_j(\vec{x}_1), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{A.8})$$

Considerando sistemas de camada fechada, nos quais cada orbital é ocupado por dois elétrons de spins opostos e resultando sempre em um singlete ($S = 0$), é feita a soma sobre as coordenadas de spin. Logo, obtém-se um conjunto de $N/2$ equações dependentes apenas das coordenadas espaciais:

$$f(1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1); \quad j = 1, 2, \dots, N/2, \quad (\text{A.9})$$

sendo ε_j a energia do j -ésimo orbital e $f(1)$ o operador de Fock (Hamiltoniano efetivo) referente ao elétron 1 [151], dado por:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1). \quad (\text{A.10})$$

O primeiro termo, $h(1)$, descreve a energia cinética e energia potencial de interação

do elétron 1 com os núcleos e o segundo termo, $v^{HF}(1)$, é o potencial de Hartree-Fock, equivalente ao potencial que o elétron 1 sente devido aos outros $(N-1)$ elétrons. Ambos são expressos nas equações abaixo:

$$h(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{A.11})$$

e

$$v^{HF}(1) = \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)], \quad (\text{A.12})$$

em que $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, definidos como:

$$J_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2) \right] \psi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{A.13})$$

e

$$K_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{r}_2) \right] \psi_j(\vec{r}_1). \quad (\text{A.14})$$

Observe que, por meio das equações (A.13) e (A.14), o operador de Fock depende das soluções $\psi_j(\vec{r})$ da equação de autovalores (A.9) indicando, desta maneira, que o problema deve ser resolvido de forma iterativa.

Para solucionar a equação (A.9), expande-se os orbitais moleculares (desconhecidos) ψ_j como combinações lineares de um conjunto de funções de base (conhecidas) de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j} \phi_\mu, \quad (\text{A.15})$$

onde K é o número de funções de base a serem utilizadas, ou seja, representa a completeza do conjunto $\{\phi_\mu\}$. Este, no entanto, não precisa necessariamente ser ortogonal entre si e, com isto, escreve-se a matriz de *overlap*² como:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (\text{A.16})$$

Com a expansão dos orbitais moleculares é possível reescrever as equações integro-diferenciais (A.9) em um conjunto de funções algébricas, conhecidas como as equações de Hartree-Fock-Roothaan [61]:

²Descreve a sobreposição entre o orbital atômico μ e outro ν .

$$\sum_{\nu=1}^K F_{\mu\nu} C_{\nu j} = \varepsilon_j \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} C_{\nu j}, \quad (\text{A.17})$$

em que $C_{\nu j}$ é a matriz quadrada $K \times K$ dos coeficientes de expansão, ε_j é a energia associada ao j -ésimo orbital e $F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock, a qual tem os elementos de matriz definidos por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (\text{A.18})$$

Esta nada mais é do que a representação matricial do operador de Fock, carregando então o mesmo significado como o operador efetivo de um elétron e, deste modo, pode ser escrito na seguinte forma:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.19})$$

onde $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ é a representação matricial do Hamiltoniano do núcleo, descrevendo a energia cinética de um elétron e potencial de interação atrativo elétron-núcleo, e $G_{\mu\nu}$ é a matriz envolvendo dois elétrons da matriz de Fock. A matriz do Hamiltoniano nuclear é expressa como a seguinte soma:

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{caroço}}, \quad (\text{A.20})$$

sendo os termos de energia cinética $T_{\mu\nu}$ e de energia potencial $V_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ dados, respectivamente, pelas integrais:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \quad (\text{A.21})$$

e

$$V_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (\text{A.22})$$

O termo restante na equação (A.19), isto é, a matriz da interação de dois elétrons $G_{\mu\nu}$ é escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \sigma\nu) \right], \quad (\text{A.23})$$

em que $P_{\lambda\sigma}$ é definido como a matriz densidade de carga:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\lambda q} C_{\sigma q}^*, \quad (\text{A.24})$$

e a notação $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ corresponde à integral de dois elétrons:

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(\vec{r}_2) \phi_\sigma(\vec{r}_2). \quad (\text{A.25})$$

Como a matriz do operador de Fock depende da matriz dos coeficientes C , é preciso resolver o conjunto de equações de Hartree-Fock-Roothaan de maneira auto-consistente. Consequentemente, segue-se uma ordem para tal. Começamos especificando parâmetros do alvo, no caso, indica-se o número de elétrons, coordenadas e número atômico dos núcleos da molécula. Na sequência, é fornecido o conjunto de funções de base conhecidas $\{\phi_\mu\}$ para representar os orbitais atômicos na expansão (A.15), as quais em geral são funções do tipo gaussianas cartesianas. A vantagem na utilização destas funções está no fato de que o produto de duas funções gaussianas, centradas nos pontos \vec{a} e \vec{b} , resulta em uma terceira função gaussiana, centrada entre estes dois pontos, e isto simplifica o cálculo das integrais de dois elétrons. A forma dessas funções é dada por:

$$\lambda_{lmn}^\alpha = N_{lmn} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (\text{A.26})$$

em que N é um fator de normalização, \vec{r} é a posição espacial, $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ é a posição onde a função está centrada, α é o expoente da parte gaussiana e o conjunto de números $\{l, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana³.

A seguir, calculam-se as integrais moleculares, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$ e $(\mu\nu | \sigma\lambda)$. Então, a partir de um conjunto inicial de coeficientes $C_{\mu j}^{(1)}$ é possível construir a matriz de Fock e, resolvendo o problema de autovalor, obtém-se as energias ε_j e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu j}^{(2)}$. Uma nova matriz de Fock é construída a partir dos novos coeficientes, resolve-se novamente a equação de autovalor e um terceiro conjunto de coeficientes é gerado. Este processo se repete até o momento em que ocorra a convergência da energia eletrônica do estado fundamental do alvo, a qual assume a seguinte forma:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + F_{\mu\nu}). \quad (\text{A.27})$$

Para a energia total do sistema basta lembrar da equação (A.1), onde levamos em conta a aproximação de núcleos fixos. Ou seja, a energia total é obtida através da soma entre a energia eletrônica e a energia de repulsão núcleo-núcleo (termo constante):

$$E_{\text{tot}} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (\text{A.28})$$

Por fim, vale destacar que o efeito de correlação entre os elétrons não foi

³A soma destes números determina o tipo da função utilizada. No caso em que $l + m + n = 0$ temos uma função do tipo s , se $l + m + n = 1$ temos uma função do tipo p , se $l + m + n = 2$ temos uma função do tipo d , e assim por diante.

considerado. Isto ocorre pois tratamos o problema levando em conta que o elétron sente apenas o potencial médio de todos os outros elétrons, perdendo a informação da interação individual com cada um. Portanto, a energia do estado fundamental, obtida através do método de Hartree-Fock, será sempre maior do que a sua energia exata.

APÊNDICE B

Seleção das configurações microsolvatadas

As estruturas da molécula de cianamida microsolvatadas foram geradas a partir do programa DICE [101], o qual foi desenvolvido pela professora Dra. Kaline Coutinho e pelo professor Dr. Sylvio Canuto, da Universidade de São Paulo (USP). Este programa emprega o método de Monte Carlo (MC) com o algoritmo de Metropolis para efetuar simulações de líquidos puros ou compostos por diferentes tipos de moléculas. Entretanto, como este procedimento pode gerar um número muito grande de configurações, aplicou-se o protocolo desenvolvido pelo Dr. Diego F. Pastega [102] para a seleção adequada das configurações estatisticamente descorrelacionadas com poucas moléculas de água no entorno do soluto. Este processo consiste na sequente análise das ligações de hidrogênio soluto-solvente, análise de cluster e seleção da configuração representativa de cada cluster, tornando viável os cálculos de espalhamentos uma vez que podem ser efetuados apenas com os complexos representantes. Apresentam-se nesta seção os detalhes pertinentes à microsolvatação da cianamida, onde informações do método e protocolo são descritas na Referência [102].

O potencial de interação entre as moléculas implementado no código do DICE é dado pela soma do potencial de Lennard-Jones com o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{B.1})$$

onde o subíndice i representa o sítio i (átomo) da molécula A e o mesmo vale para o subíndice j para a molécula interagente B. Enquanto ε e σ são interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial nula ($U(\sigma) = 0$), respectivamente. Estes dois últimos são conhecido como parâmetros do campo de força do potencial. Portanto, inicialmente é preciso especificar estes parâmetros e determinar a geometria das moléculas de soluto e solvente.

Para a molécula de água empregamos o modelo SPC/E [153] (*extended simple point charge*), representando-a por três sítios posicionados em cada átomo. No caso da cianamida, a geometria da molécula foi obtida dentro do grupo de simetria C_s a partir de cálculo de otimização de geometria com teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem e utilizando a base aug-cc-pVDZ, tal qual implementado no GAMESS [79]. Ainda, os parâmetros de campo de força especificados nas Referências [154, 155] foram utilizados para a cianamida. Todos estes dados, em conjunto com as cargas parciais, são listados na Tabela B.1 para as moléculas de água e cianamida.

Tabela B.1: Coordenadas cartesianas, parâmetros do campo de força e cargas parciais utilizados para os átomos da molécula de cianamida e para a molécula de água durante as simulações de Monte Carlo.

Átomo	Coordenadas			Campo de Força		
	x (Å)	y (Å)	z (Å)	σ (Å)	ε (KJ mol ⁻¹)	q (e)
N	2,489256	-0,075684	0,000000	3,2000	0,1700	-0,6929
C	1,316360	0,112477	0,000000	3,3000	0,0660	0,6536
N	-0,040769	0,241383	0,000000	3,3000	0,1700	-0,7509
H	-0,391023	0,698112	-0,839100	0,0000	0,0000	0,3951
H	-0,391023	0,698112	0,839100	0,0000	0,0000	0,3951
O	0,000000	0,000000	0,000000	3,1650	0,1550	-0,8200
H	0,577400	0,816500	0,000000	0,0000	0,0000	0,4100
H	0,577400	-0,816500	0,000000	0,0000	0,0000	0,4100

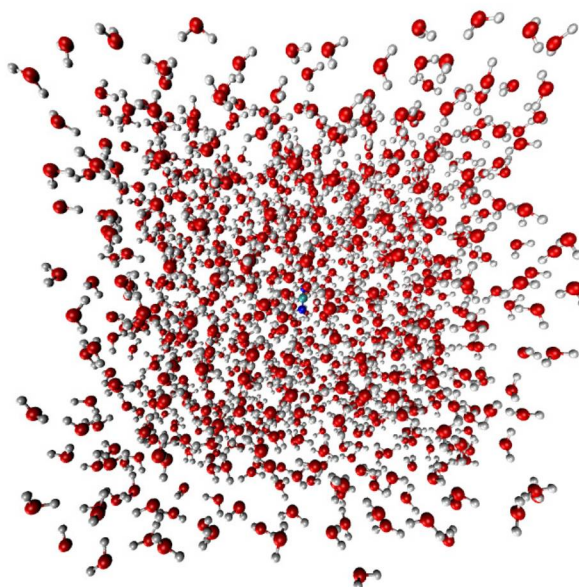


Figura B.1: Caixa cúbica de simulação com arestas de 31,07 Å, englobando uma molécula de cianamida (soluto) e mil moléculas de água (solvente).

As simulações em fase líquida foram efetuadas dentro das condições normais de pressão ($P = 1,0$ atm) e temperatura ($T = 298,15$ K), de modo que foi considerado o

ensemble isobárico NPT. Na caixa de simulação inicial com arestas $l = 31,07 \text{ \AA}$ foram incluídas 1000 moléculas de água (solvente) para uma molécula de cianamida (soluto), tal como ilustrado na Figura B.1. No primeiro estágio de termalização (definido até o sistema atingir o equilíbrio), foram utilizados $7,5 \times 10^8$ passos de Monte Carlo. No segundo estágio, dito de equilíbrio, a simulação inicia a partir da última configuração do estágio anterior e utilizamos também $7,5 \times 10^8$ passos. Além disso, as configurações foram salvas a cada 150 ciclos, o que resultou em 5000 configurações estatisticamente descorrelacionadas.

Como resultado obtém-se a distribuição radial de pares $G(r)$, a qual está relacionada à probabilidade de se encontrar um átomo a uma distância r de outro átomo de referência. Dessa maneira, através desta função é possível definir as camadas de solvatação ao redor do soluto. Na Figura B.2 apresentam-se as funções radiais de pares entre o centro de massa da cianamida e o centro de massa das moléculas de água (CM - CM), entre os átomos de hidrogênios da cianamida e os átomos de oxigênio das moléculas de água (H - O), e entre o átomo de nitrogênio e os átomos de hidrogênio das moléculas de água (N - H).

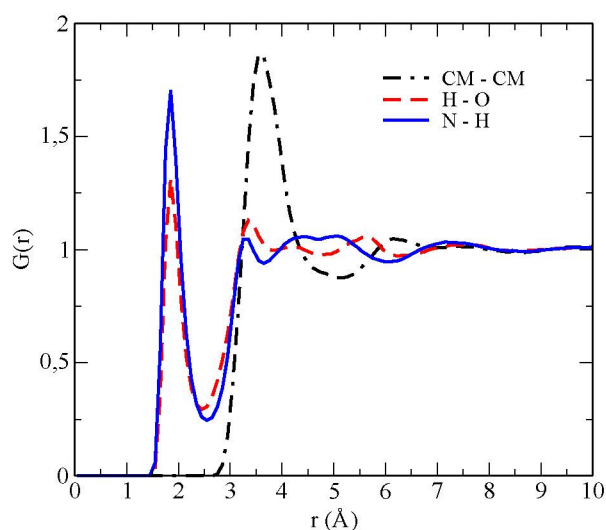


Figura B.2: Distribuição radial de pares entre o centro de massa soluto-solvente, entre os átomos de hidrogênio (soluto) e oxigênio (solvente), e entre nitrogênio (soluto) e hidrogênio (solvente).

A primeira camada de solvatação da cianamida por água é definida pela região compreendida no primeiro máximo da função radial de pares entre os centros de massa, a qual inicia-se em $2,8 \text{ \AA}$ exibindo um pico máximo em $3,6 \text{ \AA}$ e com o primeiro mínimo em torno de $5,1 \text{ \AA}$. Integrando esta função radial no intervalo de 0 a $5,1 \text{ \AA}$, verifica-se que a primeira camada de solvatação compreende 17 moléculas de água em torno da cianamida. Para definir a distância entre as ligações de hidrogênio em que a água tem papel de doadora de prótons, utilizamos a distribuição radial de pares para N-H, a qual exibe seu máximo em $1,85 \text{ \AA}$ e um primeiro mínimo em $2,7 \text{ \AA}$. Sendo assim, foram

selecionadas apenas as configurações que formam ligações entre o nitrogênio da cianamida e os hidrogênios das moléculas de água com uma distância de ligação máxima de 2,7 Å, enquanto critérios geométrico ($\theta_{max} = 30^\circ$) e de energia ($E_{min} = -0,01$ kcal/mol) também foram considerados. Os mesmos critérios foram aplicados ao caso em que a água possui caráter aceitador de prótons nas ligações entre os hidrogênios da cianamida e os oxigênios das moléculas de água.

Este processo resultou em 1532 configurações contendo de 1 a 3 moléculas de água realizando ligações de hidrogênio com o soluto, sendo que 1356 destas contém apenas uma molécula de água. Isto representa 88,5% das configurações totais, de modo que focamos os cálculos apenas para este conjunto. A Figura B.3 exhibe a sobreposição de todas as 1356 configurações contendo uma molécula de cianamida e uma molécula de água.

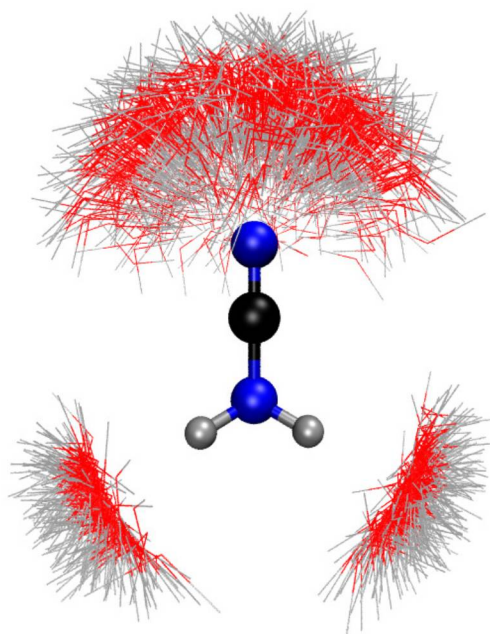


Figura B.3: Sobreposição das 1356 configurações contendo uma molécula de cianamida em ligação de hidrogênio com uma molécula de água. Átomos compondo a cianamida representados por esferas enquanto a molécula de água é retratada em forma de linha. Cor azul para o nitrogênio, preto para carbono, cinza para hidrogênio e vermelho para oxigênio.

A análise de cluster, como descrita na Referência [102], é aplicada de modo a separar as configurações semelhantes em grupos, fornecendo um representante para cada um. Em suma, as configurações são definidas como sendo vizinhas e agrupadas através de um valor de corte δ permitido para o desvio quadrático médio entre as posições de seus constituintes. Utilizando $\delta = 1,7$ Å, foram obtidos três clusters principais, cuja sobreposição de configurações dos três casos pode ser visualizada na Figura B.4.

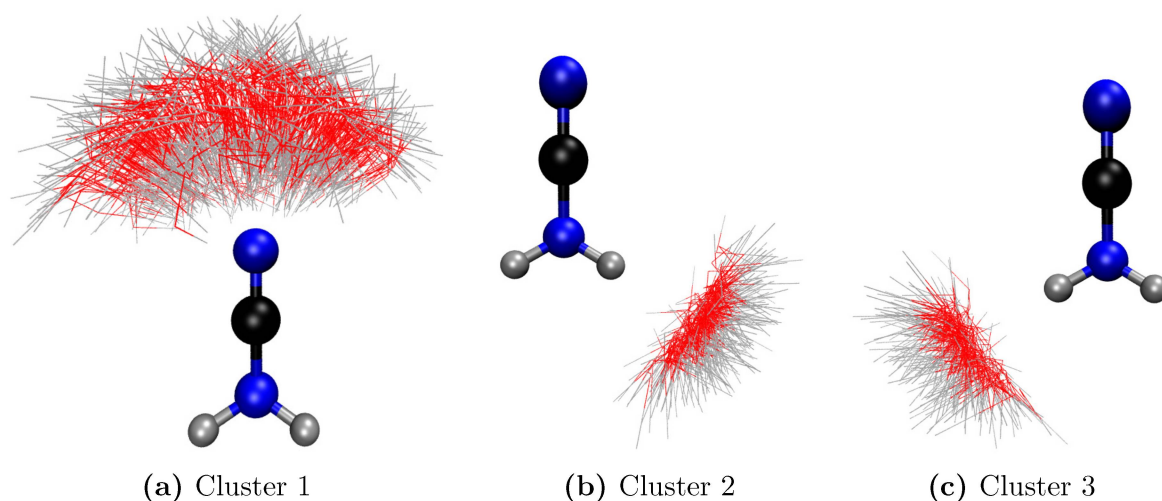


Figura B.4: Os três primeiros clusters utilizando $\delta = 1,7 \text{ \AA}$.

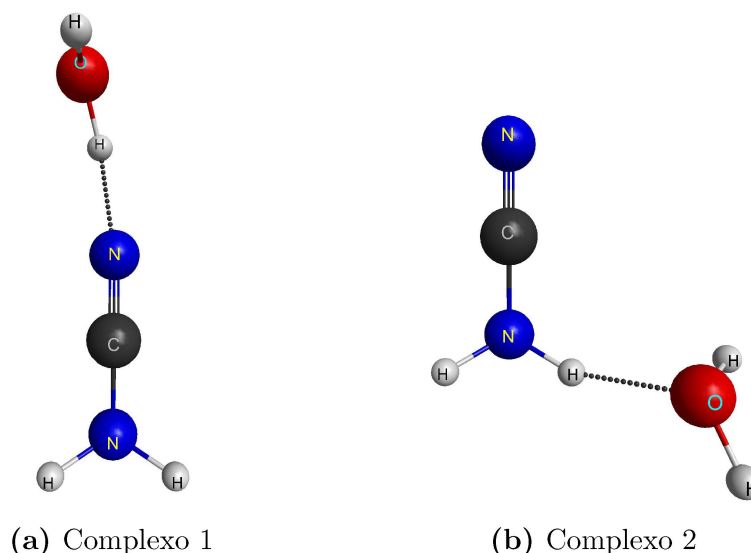


Figura B.5: Estrutura geométrica da configuração representante do (a) Cluster 1 e (b) Cluster 2, cujas coordenadas foram utilizadas nos cálculos de espalhamento.

Cerca de 58,1% das 1356 configurações contendo uma molécula de água e uma molécula de cianamida pertencem ao cluster 1, enquanto cerca de 13-15% deste número se refere a cada cluster 2 ou 3. Vale o comentário que os outros 13,5% estão divididos em três clusters compostos por um número menor de configurações intermediárias. Na sequência, considerando-se a simetria entre os clusters 2 e 3, onde ambos apresentam números semelhantes de configurações, é possível realizar os cálculos de espalhamento apenas com um deles e assim efetuamos os cálculos decorrentes apenas para os representantes dos clusters 1 e 2. Como δ define se as configurações são vizinhas ou não, o representante de cada cluster depende deste valor escolhido, pois é selecionado através da configuração com o maior número de vizinhos no agrupamento. Na Figura B.5 reproduzimos a configuração dos complexos que representam os dois primeiros clusters 1 e 2, as quais

têm suas coordenadas cartesianas exibidas na Tabela B.2 e sendo estas utilizadas nos cálculos de espalhamento discutidos no Capítulo 3.

Tabela B.2: Coordenadas cartesianas dos átomos que compõem a cianamida (soluto) e a água (solvente) para os complexos 1 e 2, sendo estes representantes dos clusters 1 e 2.

Átomo	Complexo 1			Complexo 2		
	x (Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	1,18786	0,00000	0,00000	1,18786	0,00000	0,00000
C	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N	-1,36042	0,08769	0,00000	-1,36042	0,08769	0,00000
H	-1,77856	-0,30752	0,83925	-1,77856	-0,30752	0,83925
H	-1,77862	-0,30805	-0,83894	-1,77862	-0,30805	-0,83894
O	3,66518	0,05421	0,45683	-1,80399	-1,06929	-2,30448
H	2,71919	0,27085	0,21557	-2,62189	-1,53659	-2,64016
H	3,78357	-0,93847	0,48267	-1,59025	-0,29880	-2,90503